

(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 413 287 B 2006-01-15

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 1886/2003 (51) Int. Cl.⁷: D01F 2/00
(22) Anmeldetag: 2003-11-25
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-06-15
(45) Ausgabetag: 2006-01-15

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4420304C1 DE 19755353C1
DE 10102334A1 DE 19600572A1
EP 853146A2

(73) Patentinhaber:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH
(AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FASERN

- (57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, bei dem eine Celluloselösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid unter Verwendung einer Spinndüse zu Filamenten geformt und über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste Cellulose auszufällen, und die ausgefällten Cellulosefilamente weiter zu cellulosischen Fasern verarbeitet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Formung eine Celluloselösung eingesetzt wird, welche eine Substanz enthält, die
- einen Rest A enthält, der mit Cellulose reagieren und/oder elektrostatische Bindungen eingehen kann und
 - eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 10 aufweist.

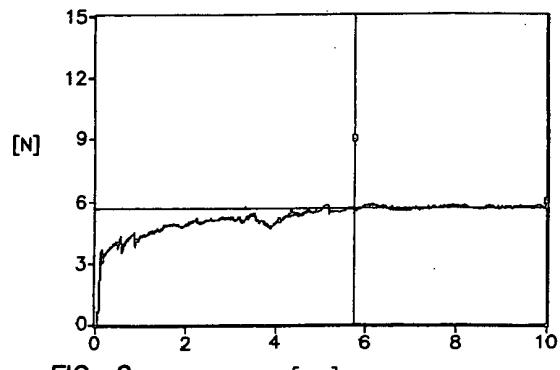


FIG. 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, bei dem eine Celluloselösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid unter Verwendung einer Spinddüse zu Filamenten geformt und über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste Cellulose auszufällen, und die ausgefällten Cellulosefilamente weiter zu cellulischen Fasern verarbeitet
5 werden.

Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder 10 in wässriger Salzlösung gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, heißen „lösungsmittelgesponnene“ Fasern und erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus 15 einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter „organisches Lösungsmittel“ wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden. „Lösungsmittelspinnen“ soll Auflösen und Spinnen ohne Derivatisierung bedeuten.

Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer lösungsmittelgesponnenen Cellulosefaser bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt. Bei diesem Verfahren 20 wird als Lösungsmittel ein tertiäres Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), verwendet. Ein solches Verfahren ist z.B. in der US-A 4,246,221 beschrieben und liefert Fasern, die sich durch eine hohe Festigkeit, einen hohen Naßmodul und durch eine hohe Schlingenfestigkeit auszeichnen. Dieses Verfahren wird auch als „Aminoxidverfahren“ bezeichnet.
25

Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, die Verarbeitbarkeit von Man-Made-Fibers und auch Viskose- und Lyocellfasern durch das Aufbringen einer Avivage auf die Faser zu beeinflussen. Nach K. Heide (Faserforschung und Textiltechnik II/1950, S. 64-78) bestimmt die Avivage die 30 folgenden Fasereigenschaften:
- die Öffnung
- den Griff der Faser
- das Haft-/Gleitverhalten.

Geöffnet sind die beim Schneiden des Filamentkabels entstehenden Faserensembles dann, 35 wenn sich die Fasern in einer homogenen Wirrlage befinden, aus welcher mit Leichtigkeit Einzelfasern herausgezogen werden können. Ursache der Öffnung ist die gleichartige Aufladung und die dadurch bewirkte gegenseitige Abstoßung der Fasern.

Öffnende Substanzen müssen also die Fähigkeit zeigen, die im Falle von Cellulose stets negativ geladenen Fasern mit einer gleichartigen Ladung auszustatten. Dies kann mittels einer Verstärkung der negativen Ladung (z.B. mittels der Avivagebestandteile Seife, Fettalkoholsulfat) oder (seltener) über eine Umladung der Faser mittels einer kationischen Substanz (z.B. Lauryltrimethylammoniumchlorid) bewirkt werden.
40

Es ist weiters bekannt, in der Zellstoffindustrie zur Herstellung von Zellstoffprodukten geringer Dichte und zur verbesserten Auflösung von Zellstoffblättern sogenannte „Debonder“ bzw. „Debonding agents“ einzusetzen. Diese Substanzen, zumeist kationische Tenside, werden nachträglich auf die Zellstofffasern aufgebracht. Eine Zusammenstellung einschlägiger Literatur ist in 45 der EP 0 656 969 enthalten.

Die Verarbeitbarkeit von Lyocellfasern wird oft durch das Auftreten von Nissen beeinträchtigt. Dabei handelt es sich um schlecht geöffnete Faserstapel, die bei der Verarbeitung an der Karte 50 zermahlen werden.

Weiters erweist sich die Verteilung der Avivage auf Lyocellfasern oftmals als schlecht. Insbe-

sondere können die Avivagemittel nicht in unaufgelöste Faserstapel eindringen, wodurch das oben geschilderte Problem des Auftretens von Nissen bestehen bleibt. Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Lyocellfasern zur Verfügung zu stellen, mit welchem die Verarbeitbarkeit, insbesondere das Haft- und Gleitverhalten und die Öffnung der Lyocellfasern verbessert wird.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern gelöst, bei dem eine Celluloseslösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid unter Verwendung einer Spindüse zu Filamenten geformt und über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste

Cellulose auszufällen, und die ausgefällten Cellulosefilamente weiter zu cellulosischen Fasern verarbeitet werden, und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß zur Formung eine Celluloselösung eingesetzt wird, welche eine Substanz enthält, die

- a. einen Rest A enthält, der mit Cellulose reagieren und/oder elektrostatische Bindungen eingehen kann und
- b. eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 10 aufweist.

Es wurde gefunden, daß unpolare Substanzen das Haft- und Gleitverhalten und die Öffnung der Lyocellfasern verbessern. Dies ist insbesondere hinsichtlich der Öffnung der Fasern überraschend, da im Stand der Technik wie oben dargestellt zur Öffnung der Fasern anionische bzw. kationische Substanzen, d.h. polare Substanzen eingesetzt werden.

Die Erfindung beruht weiters auf der Erkenntnis, die unpolare Substanz nicht (z.B. im Fällbad) auf die Fasern aufzubringen, sondern die Substanz in die Faser zu inkorporieren, d.h. die Faser aus einer Lösung zu formen, welche diese Substanz enthält.

Bei den Versuchen stellte sich überraschenderweise heraus, daß das Einspinnen von unpolaren Substanzen alleine keinerlei Effekte brachte. Sobald aber diese Substanzen eine cellulosereaktive Gruppe oder eine Gruppe enthielten, die mit Cellulose elektrostatische Bindungen eingehen kann, zeigte sich eine Herabsetzung der Grundhaftung der Faser.

Es wurde somit gefunden, daß bei der Zugabe zur Spinnlösung von Substanzen, die einen Rest enthalten, der mit Cellulose reagieren und/oder elektrostatische Bindungen eingehen kann, und die eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 10 aufweisen, Fasern mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften resultieren.

Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R ist eine dimensionslose Zahl, die angibt, auf das Wievielfache sich die Kapazität C eines (theoretisch) im Vakuum befindlichen Kondensators erhöht, wenn man zwischen die Platten Stoffe mit dielektrischen Eigenschaften bringt und wird nach der folgenden Formel ermittelt:

$$\epsilon_R = C (+\text{Dielektrikum}) / C (\text{Vakuum})$$

Der Wert für ϵ_R ist somit ein Maß für die Polarität eines Stoffes, wobei die Polarität umso geringer ist, je niedriger der Wert für ϵ_R ist.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Substanzen für verschiedene Zwecke in die Spinnlösung einzubringen:

Die WO 96/26220 beschreibt Cellulosepartikel, die mit einer kationischen Ladung versehen werden. Das kationisierte Produkt soll im wesentlichen als Flockungsmittel zur Abwasserreinigung und zur Retention von Feinstoffen bei der Papierherstellung dienen. In beiden Fällen wird die kationische Ladung der Partikel genutzt, um Teilchen mit negativer Ladung zu agglomerieren bzw. auszufällen.

Die vorliegende Erfindung verfolgt aber mit der Aufbringung von unpolaren Ketten auf die Fa-

seroberflächen (bzw. auch in das Innere der Faser) den entgegengesetzten Zweck: Die erfindungsgemäß hergestellten Fasern sollen sich im nassen bzw. trockenen Zustand während der Nachbehandlung bzw. der Verarbeitung leichter voneinander lösen.

- 5 Die WO 97/07266 beschreibt das Einbringen funktioneller Gruppen in die Cellulose, welche stärker nukleophil sind als die Hydroxygruppen.

Die WO 97/13893 beschreibt eine Celluloselösung, die Substanzen enthält, mit der ein später auf die Faser aufzubringendes Vernetzungsmittel aktiviert werden kann.

- 10 Gemäß der EP-A 1 174 036 wird eine Nahrungsmittelhülle auf Cellulosebasis mittels einer Spinnlösung hergestellt, die Cellulose, NMNO, Wasser und mindestens ein Additiv enthält, das die Oberflächeneigenschaften der Hülle verändert, und mindestens ein anderes Additiv, das ihre innere Struktur verändert.

- 15 Sowohl die WO 97/07266 als auch die WO 97/13893 und die EP-A 1 174 036 erfüllen einen gänzlich anderen Zweck als die vorliegende Erfindung.

20 Bevorzugt weist die Substanz, welche in der Celluloselösung enthalten ist, eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 5 auf.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz einen Rest B mit einer Kettenlänge von zumindest 6, bevorzugt von zumindest 10 Atomen enthält.

25 Der Rest B ist bevorzugt eine lineare Kette. Weiters bevorzugt weist der Rest B eine Kettenlänge von 14 bis 18 Atomen auf.

30 Der Rest B ist bevorzugt gesättigt und kann aus der Gruppe bestehend aus Alkylresten und Polysiloxanresten ausgewählt sein. Insbesondere kann der Rest B ein Silikonrest sein.

35 Es hat sich gezeigt, daß es zwar möglich ist, Substanzen, welche lediglich einen solchen Rest B enthalten, an sich in die Lyocellfaser zu inkorporieren; so hergestellte Fasern zeigen aber kein verbessertes Verhalten hinsichtlich der Öffnung.

40 Dazu bedarf es erfindungsgemäß des Restes A, der mit Cellulose reagieren und/oder elektrostatische Bindungen eingehen kann. Für den Rest A kommen insbesondere Gruppen, die kovalente Bindungen mit Cellulose eingehen können, in Betracht. Weiters kann der Rest A eine Gruppe sein, die elektrostatische Bindungen mit der Cellulose eingehen kann, wie z.B. eine Aminogruppe, wobei eine Bindung zwischen der negativ geladenen Cellulose und dem positiv geladenen Stickstoff auftritt.

45 Bevorzugt ist der Rest A aus der Gruppe bestehend aus Epoxygruppen, Chlorhydringruppen, Aminogruppen und quaternären Ammoniumgruppen ausgewählt. Epoxy- und Chlorhydringruppen gehen kovalente Bindungen mit der Cellulose ein. Aminogruppen und quaternäre Ammoniumgruppen gehen elektrostatische Bindungen mit der Cellulose ein.

50 Der Gehalt an der Substanz in der Spinnlösung liegt bevorzugt zwischen 0,01 Gew.% und 10 Gew.% (bezogen auf Cellulose).

55 Die vorliegende Faser betrifft auch eine cellulösische Faser, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Die erfindungsgemäße Faser zeichnet sich bevorzugt dadurch aus, daß sie im nicht avivierten Zustand (d.h. bevor eine Avivage auf die Faser aufgebracht wird) eine mittlere Haftung im Sled-

getest von weniger als 8 N aufweist.

Die erfindungsgemäße Faser lässt sich besser weiterverarbeiten, insbesondere kardieren, als Lyocellfasern des Standes der Technik.

5

Beispiele:

Meßmethoden:

10 *Sledge-Test:*

Der Sledge-Test liefert Informationen über das Haft-/Gleitverhalten von Fasern. Die Ergebnisse des Sledge-Tests können auch als Maßstab für das Öffnungsverhalten der Fasern herangezogen werden.

15

In ein Rotorringgerät Rotorring 3 der Firma USTER Type MDTA wurden 5 g Fasern eingespeist. Vom Rotorring werden zweimal je 2 g für den Sledge-Test entnommen.

20

Die 2 g-Proben werden auf ein Förderband (Sandpapier P 80-Metallic) aufgelegt. Auf die Faser wird ein Schlitten (Acrylglas 11 x 7,5 x 0,6cm - L x B x H), belegt mit Sandpapier P 180-Körnung, gelegt. Der Schlitten wird mit Gewichtsplatten (Gesamtgewicht von Platten und Schlitten 2000 g) beschwert.

25

Das Förderband wird dann mit einer Geschwindigkeit von 46 mm/min in Bewegung gesetzt. Während 10 s wird die Kraft, die auf den Schlitten wirkt, gemessen.

Als Ergebnis werden die folgenden Werte angegeben:

30

- Die Haftung, das ist die Kraft (N), die auf den Schlitten wirkt. Diese Kraft wird gemessen, sobald sie einen konstanten Wert angenommen hat.
- Der Scroop, der als Haft-Gleitbereich definiert wird. Er wird in der während des Versuches aufgenommenen Kraft-Zeitkurve aus dem Abstand zwischen dem Minimum und Maximum der Peaks dieser Kurve, sobald die Kraft einen konstanten Wert angenommen hat, ermittelt und in Prozent dieser Kraft ausgedrückt.

35

Figuren 1 und 2 zeigen beispielhaft die Ermittlung des Scroop anhand der unten näher beschriebenen Beispiele 1 (Blindwert - Figur 1) und 6 (erfindungsgemäßes Beispiel - Figur 2).

40

In Figur 1, welche die Kraft-Zeitkurve zeigt, die an ohne Zugabe einer Substanz zur Celluloselösung hergestellten Fasern ermittelt wurde, sind deutlich die Peaks des Haft-/Gleitverhaltens zu erkennen. Der Abstand zwischen dem Maximum und dem Minimum dieser Peaks, sobald die Kraft einen konstanten Wert (ca. bei 7,5 s) angenommen hat, wird ermittelt und in Prozent dieser Kraft ausgedrückt.

45

Figur 2 zeigt den praktisch auf einen Nullwert reduzierten Scroop von Fasern, die erfindungsgemäß hergestellt wurden.

Messung der Dielektrizitätskonstante:

50

Die Messung der Dielektrizitätskonstante erfolgt bei Raumtemperatur (22°C) für bei Raumtemperatur flüssige Substanzen, ansonsten oberhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen Substanz.

55

Die Dielektrizitätskonstante ϵ_R der eingesetzten Substanzen wurde unter Verwendung eines Plattenkondensators bekannter Kapazität in einem auf die gewünschte Temperatur (50°C im Fall von Epoxid C 18 / Bsp. 5; 60°C im Fall von Epoxid C 20/28 / Bsp. 6; sonst 22°C) gebrach-

ten Wasserbad gemessen.

Die Kapazitätsmessung erfolgte entweder aus der Bestimmung der Entladezeit des Kondensators über definierte Widerstände oder aber durch Messung des kapazitiven Widerstandes in einem Wechselstromkreis. Der dabei überstrichene Frequenzbereich reichte von 10 kHz bis 1 MHz. Die Eichung erfolgte mit Rizinusöl.

Durchführung der Versuche:

- 10 Einer in an sich bekannter Weise hergestellten Celluloselösung in NMMO mit 13 Gew.% Cellulose, 86,5 Gew.% NMMO und 10,5 Gew.% Wasser wurden zur Beeinflussung der Haft- und Gleiteigenschaften der herzustellenden Faser verschiedene Substanzen in einer Menge von jeweils 3 Gew.% bezogen auf Cellulose zugegeben. An den aus der Lösung in ebenfalls an sich bekannter Weise hergestellten Fasern wurden vor Aufbringen einer Avivage nach dem oben beschriebenen Sledge-Test Haftung und Scroop gemessen.

Die durchgeführten Versuche samt erhaltener Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

20 Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Substanz	Hersteller	Zusammensetzung	ϵ_R	Haftung (N)	Scroop (%)	Bemerkung
1	Keine (Blindwert)				8,9	37,8	Vergleichsbeispiel
2	IM 35	Wacker	Epoxyfunktionelles Polydimethylsiloxan	2,8	6,5	0,0	
3	AK 350	Wacker	Polydimethylsiloxan		9,4	41,3	Vergleichsbeispiel
4	Epoxid C-14	Nitrochemie Aschau	1,2-Epoxytetradecan	4,3	7,4	0,0	
5	Epoxid C-18	Nitrochemie Aschau	1,2-Epoxyoctadecan	3,1	6,7	0,0	
6	Epoxid C-20/28	Nitrochemie Aschau	C-20/28 Alken epoxidiert	2,8	5,6	0,0	
7	Evoral G20	Schill & Seilacher	Paraffinemulsion		8,8	22,6	Vergleichsbeispiel
8	Octadecylamin	Merck	Octadecylamin	2,7	4,3	0,0	
9	Genamin 14 R 302 D	Clariant	Dimethyltetradecylamin	2,1	7,3	0,0	
10	Genamin 18 R 302 D	Clariant	Dimethyloctadecylamin	2,1	6,8	0,0	
11	Sokalan PA	BASF	Polyacrylat		9,2	30	

Aus einem Vergleich der Beispiele 3 und 7 (Vergleichsbeispiele) mit dem Beispiel 1 (Blindwert) ergibt sich, daß die Zugabe von Substanzen, welche keine cellulosereaktive Gruppe bzw. keine Gruppe, die mit Cellulose elektrostatische Bindungen eingehen kann, enthalten, keine Verbesserung hinsichtlich Haftung und Scroop bewirkt.

Die Zugabe der Substanzen gemäß den Beispielen 2,4,5,6,8,9 und 10, welche entweder eine cellulosereaktive Gruppe oder eine Gruppe, die mit Cellulose elektrostatische Bindungen eingehen kann, aufweisen, bewirkt hingegen eine deutliche Verbesserung von Haftung und

Scoop. Deutlich wird dies auch aus einem Vergleich der Figuren 1 und 2.

Insbesondere geht die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einem direkten Vergleich der Beispiele 2 (erfindungsgemäß) und 3 (Vergleichsbeispiel) bzw. der Beispiele 7 (Vergleichsbeispiel) und 8 bis 10 (erfindungsgemäß) hervor.

Im Beispiel 11 wurde eine stark anionische Substanz (Sokalan) in die Celluloselösung inkorporiert. Der Vergleich der Ergebnisse dieses Beispiels mit den Ergebnissen der Beispiele 2,4,5,6,8,9 und 10 zeigt, daß diese anionische Substanz keine Verbesserung des Haft-/Gleitverhaltens bewirkt.

Patentansprüche:

- 15 1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, bei dem eine Celluloselösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid unter Verwendung einer Spinndüse zu Filamenten geformt und über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt wird, um die gelöste Cellulose auszufällen, und die ausgefällten Cellulosefilamente weiter zu cellulischen Fasern verarbeitet werden, *dadurch gekennzeichnet*, daß zur Formung eine Celluloselösung eingesetzt wird, welche eine Substanz enthält, die
 - a. einen Rest A enthält, der mit Cellulose reagieren und/oder elektrostatische Bindungen eingehen kann und
 - b. eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 10 aufweist.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Substanz eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_R von weniger als 5 aufweist.
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Substanz einen Rest B mit einer Kettenlänge von zumindest 6, bevorzugt von zumindest 10 Atomen enthält.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest B eine lineare Kette ist.
- 35 5. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest B eine Kettenlänge von 14 bis 18 Atomen aufweist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest B gesättigt ist.
- 40 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest B aus der Gruppe bestehend aus Alkylresten und Polysiloxanresten ausgewählt ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest B ein Silikonrest ist.
- 45 9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Rest A aus der Gruppe bestehend aus Epoxygruppen, Chlorhydringruppen, Aminogruppen und quaternären Ammoniumgruppen ausgewählt ist.
- 50 10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Gehalt an der Substanz in der Spinnlösung zwischen 0,01 Gew.% und 10 Gew.% (bezogen auf Cellulose) liegt.
- 55 11. Cellulosische Faser, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Cellulosische Faser gemäß Anspruch 11, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Faser im nicht avivierten Zustand eine mittlere Haftung im Sledgetest von weniger als 8 N aufweist.

5 Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

