

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18682 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01F 2/00, (74) Gemeinsamer Vertreter: THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL - UND KUNSTSTOFF - FORSCHUNG E.V.; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).
D06M 13/123
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/03334
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. August 2001 (30.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 43 297.2 2. September 2000 (02.09.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL - UND KUNSTSTOFF - FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MICHELS, Christoph [DE/DE]; Gabelsbergerstrasse 7, 07407 Rudolstadt (DE). KOSAN, Birgit [DE/DE]; Gustav-Lilienthal-Strasse 9, 07407 Rudolstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, EC, EE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LT, LV, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, SG, SI, SK, US, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE FIBERS AND CELLULOSE FILAMENT YARNS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEFASERN UND CELLULOSE-FILAMENTGARNEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cellulose fibers and cellulose filament yarns with improved properties on the basis of cellulose according to a dry-wet spinning method using aqueous aminoxides, especially N-methyl-morpholino-N-oxide as a solvent. The inventive method comprises the following steps: a) dispersing the cellulose and the aqueous aminoxide at an elevated temperature in a reactor, removing the water and subjecting the dispersion to shearing, thereby converting it to a homogeneous solution with a relaxation time in the range of from 0.5 to 80 seconds at 85 °C, b) feeding the solution to at least one spinning nozzle and shaping it, c) transporting the jet of solution through a non-precipitating medium while further shaping it, and d) precipitating the cellulose yarn or bunch of yarns, separating it from the precipitation bath via a deflection element and washing, treating to give softness and suppleness, drying and optionally cross-linking the product(s) in a multi-step post-discharge treatment. In step a), a solution with a cuoxam degree of polymerization (DP) of the cellulose of ≥ 450 is produced, said solution is shaped in steps b) and c) with a strain rate of (I). The reviving batch in step d) optionally also contains a cross-linking agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder Cellulosefilamentgarnen mit verbesserten Eigenschaften aus Zellstoff nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid, als Lösungsmittel, bei dem man (a) Zellstoff und wässriges Aminoxid bei erhöhter Temperatur in einem Reaktor dispergiert, unter Wasserentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer Relaxationszeit im Bereich von 0,5 - 80 Sekunden bei 85 °C überführt, (b) die Lösung mindestens einer Spinndüse zuführt und verformt, (c) den Lösungsstrahl durch ein nicht fällendes Medium unter weiter Verformung transportiert und (d) in einem Fällbad den Cellulosefaden bzw. die -fadenschar ausfällt, über ein Umlenkorgan vom Fällbad trennt und in einer mehrstufigen Nachbehandlung wäscht, aviviert, trocknet und gegebenenfalls vernetzt. In Stufe (a) wird eine Lösung mit einem Cuoxam DP der Cellulose ≥ 450 hergestellt, diese Lösung in Stufe (b) und (c) mit einer Dehngeschwindigkeit (I) verformt und dass die Avivageflotte in Stufe (d) gegebenenfalls gleichzeitig ein Vernetzungsmittel enthält.



WO 02/18682 A1

Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern und Cellulose-
filamentgarnen
[Beschreibung]

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder Cellulosefilamentgarnen mit verbesserten
5 Eigenschaften aus Zellstoff nach dem Trocken-
Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid, als Lösungsmittel, bei dem man a)
Zellstoff und wässriges Aminoxid bei erhöhter Temperatur in einem Reaktor dispergiert, unter Wasserentzug und Scherung in
10 eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität im Bereich von 1000 - 8000 Pas und einer Relaxationszeit im Bereich von 0,5 - 80 Sekunden bei 85°C überführt, b) die Lösung minde-
stens einer Spinndüse zuführt und verformt, c) den Lösungs-
strahl durch ein nicht fällendes Medium unter weiter Verfor-
15 mung transportiert und d) in einem Fällbad den Cellulosefaden
bzw. die -fadenschar ausfällt, über ein Umlenkorgan vom Fällbad trennt und in einer mehrstufigen Nachbehandlung wäscht, aviviert, trocknet und gegebenenfalls vernetzt.

20 **[Stand der Technik]**

Aus den US-Patenten 4 246 221 und 4 416 698 ist das Lösen von Cellulose in was-serhaltigen Aminoxiden, das Verformen in Spinnkapillaren unter geringer Scherung, das Verziehen der Lösungsstrahlen in einem großen Luftspalt, das Fällen der
25 Cellulose durch ein wässriges Aminoxid enthaltendes Spinnbad und das Abziehen der Cellulosefäden über eine Galette be-
kannt.

Im US-Patent 5 417 909 wird ein Verfahren beschrieben, das die Lösung unter mittlerer bis hoher Scherung in den Spinnka-
30 pillaren verformt, die Lösungsstrahlen in einem kurzen Luftspalt verzieht, die Cellulose ausfällt und die Fäden bzw. Fadenschar über einem Spinntrichter erfasst und im Gleich-
strom transportiert.

In den EP 0 430 926, EP 0 494 852, EP 0 756 025 und WO 94/28 210 werden bestimmte Düsen mit unterschiedlicher Spinnkapillarengeometrie und -anordnung beschrieben. Die WO 96/20 300 befasst sich mit dem Abstand zwischen zwei Spinnkapillaren
5 und dem Weg zwischen Spinnkapillare und Umlenkorgan im Fällbad.

Die EP 0 584 318, EP 0 671 492, EP 0 795 052, WO 94/28 218 und WO 96/21 758 beschreiben die unterschiedlichen Formen des Behandeln der Fadenschar im Spalt zwischen Spinndüse und
10 Fällbad mit Luft unterschiedlichen Wassergehaltes.

Im EP 0 659 219 wird die Herstellung einer Cellulosefaser mit geringerer Fibrillierneigung beschrieben, indem eine empirische Formel aus Spinndüsenlochdurchmesser, Spinnmassenstrom, Titer, Breite des Luftspaltes und Feuchtegehalt der Anblasluft einen Wert von 10 nicht überschreiten soll. Im EP 0731 856 soll eine geringere Fibrillierneigung dadurch erreicht werden, dass die Anblasluft aliphatische Alkohole enthält und im EP 0 853 146 dadurch, dass die Fällung in zwei oder mehreren Stufen erfolgt.

20 Weiterhin ist bekannt, Faserstruktur und -Eigenschaften durch bestimmte Nachbehandlungsverfahren zu verändern, wie Behandlung mit Vernetzungsmitteln EP 0 783 602, EP 0 796 358, mit 10 - 18 % iger Natronlauge WO 97/45 574 oder mit Alkanol, -diol, -triol in mindestens einem Waschbad WO 97/25 462. Die
25 chemische Vernetzung in der Nachbehandlung führt neben der erwünschten Zunahme der Nassscheuerbeständigkeit zu einer deutlichen Versprödung der Fasern, d.h. Schlingenreißkraft und Reißdehnung der Fasern nehmen signifikant ab.

Alle genannten Verfahren betrachten die Fadenbildung beim
30 Lyocell - Prozess nicht als eine Einheit, vorwiegend statisch und versuchen durch Modifizieren einzelner Schritte wie z.B. der Spinndüsengeometrie, der Atmosphäre im Luftspalt, der Fällbadgestaltung und/ oder der Nachbehandlung die Faserstruktur und die Fasereigenschaften zu beeinflussen.

[Aufgabe der Erfindung]

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens mit einem verbesserten Fadenbildungsprozess, der alle relevanten Größen für die Fadenbildung in einer Beziehung erfasst und somit eine gezielte Einstellung von Faser-/ Filamenteigenschaften ausgehend von einer Lösung mit definierter Cellulosekonzentration, Molmasse und Molmasseverteilung gestattet. Die erfindungsgemäß ersponnenen Fasern sollen eine nachträgliche Vernetzung ohne signifikante Versprödung gestatten.

Es wurde gefunden, dass man die Fadenbildung aus den extrem viskoelastischen Celluloselösungen beim Lyocell - Verfahren als eine zweistufige Dehnverformung ausfassen kann, bei der in erster Stufe unter dem Einfluss des Druckes im Düsenkanal und in zweiter Stufe unter dem der axialen Dehnspannung im Luftspalt die Dehnverformung stattfindet (vergleiche Fig. 1). Dabei ergibt sich der Druck ΔP zu

$$\Delta P = \eta_D \cdot \dot{\epsilon}_D \quad \text{mit} \quad \dot{\epsilon}_D = 19,1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell.} \cdot D_E^2 \cdot l} \cdot e^{\ln\left(\frac{D_E}{D_A}\right)^2 - 1}$$

und die Dehnspannung σ_D zu

$$\sigma_D = \eta_D \cdot \dot{\epsilon}_a \quad \text{mit} \quad \dot{\epsilon}_a = 19,1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell.} \cdot D_A^2 \cdot a} e^{\ln SV - 1}$$

Hierin bedeuten η_D die Dehnviskosität in Pas, $\dot{\epsilon}$ die Dehngeschwindigkeit in s^{-1} , T_{10} die Feinheit der zu erspinnenden Faser in dtex, v_a die Abzugsgeschwindigkeit in m/min, ρ_L die Dichte der Lösung in g/cm^3 , $c_{Cell.}$ die Cellulosekonzentration der Spinnlösung in %, D_E Eintrittsdurchmesser und D_A Austrittsdurchmesser der Spinnkapillare in cm, l Länge der Spinnkapillare in cm, a Länge des Luftspaltes in cm und SV

der Spinnverzug im Luftspalt, d.h. das Verhältnis von Abzugs- und Spritzgeschwindigkeit.

Die Dehnviskosität ist für eine Spinnlösung durch die Cellulosekonzentration, die Molmasse und Molmasseverteilung festgelegt und ändert sich nur mit der Temperatur und Dehngeschwindigkeit. Die Dehngeschwindigkeit des Gesamtprozesses folgt zu

$$\dot{\epsilon}_{D,a} = \sqrt{\dot{\epsilon}_D \cdot \dot{\epsilon}_a} = 19,1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell.} \cdot D_E \cdot D_A} \sqrt{e^{\ln\left(\frac{D_E}{D_A}\right)^2 - 1} \cdot e^{\ln\left(\frac{v_a}{v_s}\right) - 1}}{l \cdot a}$$

10 und enthält alle prozessrelevanten Größen die insbesondere die Kinetik der Fadenbildung erfassen.

Nullscher- und Nulldehnviskosität stehen in direktem Zusammenhang und es gilt

nach Trouton

$$\eta_{D(\dot{\epsilon} \rightarrow 0)}^0 = 3\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}^0$$

15 Die Nullscherviskosität der Celluloselösungen bei 85°C beträgt beim Verspinnen zu Filamenten vorzugsweise 1000 - 8000 Pas und beim Verspinnen zu Stapelfasern vorzugsweise 5000 - 40000 Pas. Die Breite des Viskositätsbereiches resultiert aus dem Tatbestand, dass die experimentell zugängliche Nullscher-

20 viskosität der Celluloselösungen, neben der Molmasse und Konzentration auch von ihrem Solvationsgrad bzw. Lösungszustand abhängt und erst bei vollständiger Solvation d.h. langer Lösezeit einen minimalen Endwert erreicht. Praxisrelevante Spinnlösungen gelangen häufig unvollständig solvati-

25 siert zum Verspinnen und täuschen damit einen höheren Wert für die Nullscherviskosität respektive der Molmasse vor. [Vergl. Michels Ch. u. Meister F. „Das Papier“ 51 (1997) 4 S. 161 - 165 und Michels Ch. u. Kosan B. „Chemical Fibers Intern.“ 50 (2000) 12 S. 556 - 561].

30

Es wurde nun gefunden, dass zwischen der Dehngeschwindigkeit und der „Güte der Faserstruktur“ ausgedrückt durch die

Schlingenreißkraft und Reißdehnung der Fasern bzw. Filamente ein funktionaler Zusammenhang besteht. In Figur 2 ist die Schlingenreißkraft und in Fig. 3 die Reißdehnung über der Dehngeschwindigkeit von Faserproben aufgetragen, die beim Verspinnen von 3 Celluloselösungen mit 11,2 % Cellulose (Cuoxam DP im Bereich 507 - 527, molekulare Uneinheitlichkeit $U_{\eta} = 5,9$) erhalten wurden. Die Reißfestigkeit der 25 Faserproben war mit $41,1 \pm 1,9$ cN/tex relativ konstant, die Schwankungsbreite der Doppelbrechung gering. D.h. die Orientierung der Faserproben lag in der gleichen Größenordnung, obwohl der Spinnverzug mit Werten zwischen 7 und 32 erheblich variierte. Das erklärt auch, dass zwischen dem Arbeitsvermögen der Fasern (Produkt aus Reißfestigkeit und Reißdehnung in J/g) und der Dehngeschwindigkeit wohl eine Abhängigkeit besteht, diese aber viel geringer ausfällt.

In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erspinn man Fasern mit einer Dehngeschwindigkeit im Bereich zwischen 15 und 40 [1/s] und behandelt die Fasern in der letzten Stufe vor der Trocknung mit einer Lösung, die gleichzeitig Avivage, ein Vernetzungsmittel und einen Vernetzungskatalysator enthält. Nach dem Trocknen und Vernetzen erhält man eine Faser mit deutlich erhöhter Nassscheuerbeständigkeit bei nur geringer Veränderung der anderen Faserparameter.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erspinn man Filamentgarne mit einer Dehngeschwindigkeit im Bereich 60 - 100 [1/s], entfernt das Aminoxid durch mehrstufiges Waschen, trocknet über ein erstes beheiztes Walzenduo auf einen Wassergehalt > 80 %, trägt über mit Druckluftmotoren angetriebene Kolbenmembranpumpen und Sprühdüsen eine definierte Menge einer Mischung von Avivage und Vernetzungsmittel auf die Fadenschar auf, trocknet und vernetzt über ein zweites beheiztes Walzenduo. Man erhält ein Filamentgarn mit deutlich erhöhter Nassscheuerbeständigkeit.

Die Methode zur Bestimmung der Nassscheuerbeständigkeit wurde in der Literatur [Mieck K.P.; Langner H.; Nechwatal A. „Melliand Textilberichte“ 74 (1993) S. 945; „Lenzinger Berichte“ 74 (1994) S. 61 - 68; und Mieck K.P.; Nicolai A; 5 Nechwatal A.; „Lenzinger Berichte“ 76 (1997) S. 103] ausführlich beschrieben. Das Maß der Nassscheuerbeständigkeit ist die erforderliche Tourenzahl einer mit einem Cellulosegewebe bespannten Walze bestimmter Geometrie, die zum Bruch einer unter definierter Spannung stehender befeuchteten Faser 10 führt. Die Lyocellfasern besitzen in Abhängigkeit von ihrer Molmasse und Orientierung eine Nassscheuerbeständigkeit im Bereich zwischen 10 und 50 Scheuertouren. Aus der genannten Literatur geht auch hervor, dass eine ausreichende Nassscheuerbeständigkeit vorliegt, wenn die Faserprüfung ≥ 340 Scheuertouren ergibt. 15

Die Erfindung soll an Hand von Beispielen erläutert werden:

[Beispiele]

20 Beispiel 1

465 g aktivierter und stabilisierter Fichtensulfitzellstoff (Wassergehalt 55 Masse%; Stabilisator 0,05 Masse %; Cuoxam DP 490; molekulare Uneinheitlichkeit $U_n = 5,7$) werden in 2530 g N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) mit einem Wassergehalt von 40 25 Masse % dispergiert und unter Erwärmen, Scheren und Verdampfen von 995 g Wasser in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität von 5950 Pas einer Relaxationszeit von 4,2 s und einem Filterwert von 56 überführt. Die Lösung besteht aus 12,8 Masse % Cellulose, 75,9 Masse % NMMO und 11,3 Masse 30 % Wasser.

Zum Verspinnen diente eine kleintechnische Versuchsanlage, die sowohl die Herstellung von Stapelfasern als auch von

Filamentgarnen gestattet. Im vorliegenden Beispiel wurden Fasern mit folgenden Einstellungen erzeugt:

- Faserfeinheit 1,10 dtex
- Fördermenge 1,11 ml Lösung/min
- 5 (Dichte 1,18 g/cm³)
- Spinntemperatur 85°C
- Spinndüse (56 Spinnkapillaren; $D_E = 228 \mu\text{m}$; $D_A = 150 \mu\text{m}$
l = 0,05 cm)
- Luftspalt (a = 7,0 cm ; linienförmige Anblasung mit
- 10 Luft - ca.10 l/min 1,0 cm oberhalb Eintritt der Filamente in das Fällbad im Winkel von ~ 80° zur Fadenlaufrichtung.)
- Spritzgeschwindigkeit 1,12 m/min
- Abzugsgeschwindigkeit 30,2 m/min
- 15 - berechnete Dehngeschwindigkeit 6,02 s⁻¹

Die Filamentschar wurde gewaschen, in Stapel von 50 mm geschnitten, aviviert und getrocknet. Die Prüfung ergab folgende Faserparameter:

Parameter / Versuch		(A)
Feinheit	dtex	1,10
Reißfestigkeit kond.	cN/tex	45,6
Reißfestigkeit nass	cNtex	38,2
rel. Reißkraftverhältnis	%	83,8
Reißdehnung kond.	%	17,1
Reißdehnung nass	%	14,8
Schlingenreißkraft	cN/tex	26,1
rel. Schlingenreißkraftverh.	%	57,3
Nassscheuerbeständigkeit	T	31

20

Beispiel 2

265 g einer Zellstoffmischung aus 98 % Eukalyptus- und 2% Baumwoll-Linters-Zell-stoff wurde enzymatisch vorbehandelt,

auf einen Wassergehalt von 50 Masse % abgepresst , in 2593 g NMMO mit einem Wassergehalt von Masse 25 % dispergiert und unter Erwärmen, Scheren und Verdampfen von 623 g Wasser in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität von 4108
 5 Pas und einer Relaxationszeit von 4,9 s bei 85°C überführt. Die Partikelanalyse ergab einen Filterwert von 90. Die Zusammensetzung der Lösung betrug 10,6 Masse % Cellulose, 77,8 Masse % NMMO und 11,6 Masse % Wasser. Die Cellulosemischung der Lösung hatte einen Cuoxam DP von 543 und eine Uneinheit-
 10 lichkeit von 6,05.

Das Verspinnen der Lösung (Dichte 1,16 g/cm³) erfolgte mit einer Massetemperatur von 80°C durch eine Düse mit 30 Spinnkapillaren ($D_E = 221 \mu\text{m}$; $D_A = 140 \mu\text{m}$; $l = 0,05 \text{ cm}$) durch einen Luftspalt ($a = 5 \text{ cm}$) mit einem Spinnverzug von 16,4,
 15 und einer Abzugsgeschwindigkeit von 72,8 m/min zu einer Faser der Feinheit 1,12 dtex. Die resultierende Dehngeschwindigkeit betrug $19,2 \text{ s}^{-1}$. Die Faser wurde gewaschen, aviviert und getrocknet bei 125°C (A). Parallel dazu enthielt in einer zweiten Versuchreihe die Avivageflotte gleichzeitig 5 g/l
 20 Glyoxal und 0,5 g/l Magnesiumchlorid (pH - Wert 6,7). Der Auftrag erfolgte einmal durch besprühen der auf > 80 % Wasser vorgetrockneten Faser (B) und zum anderen durch Tauchen und Abpressen mittels Walzenduo (C).

Die Faserprüfung ergab folgende Werte:

Parameter / Versuch	(A)	(B)	(C)
Feinheit dtex	1,12	1,13	1,13
Reißfestigkeit kond. cN/tex	42,1	40,8	42,1
Reißfestigkeit nass cNtex	34,0	33,1	35,5
rel. Reißkraftverhältnis %	80,8	81,1	84,3
Reißdehnung kond. %	14,5	13,6	12,3
Reißdehnung nass %	14,4	12,8	12,6
Schlingenreißkraft cN/tex	18,6	14,3	11,2
rel. Schlingenreißkraftverh. %	44,2	35,0	26,6
Nassscheuerbeständigkeit T	22	373	625

Beispiel 3

300 g Eukalyptuszellstoff, enzymatisch vorbehandelt, auf einen Wassergehalt von 45 Masse % abgepresst, werden in
 5 2726 g NMMO mit einem Wassergehalt von 30 Masse % dispergiert und unter Erwärmen, Scheren und Verdampfen von 772 g Wasser in eine homogene Lösung (Dichte $1,178 \text{ g/cm}^3$) mit einer Nullscherviskosität von 5 081 Pas und einer Relaxationszeit von 6,0 s bei 85°C überführt. Die Partikelanalyse ergab einen
 10 Filterwert von 76. Die Zusammensetzung der Lösung betrug 12,0 Masse % Cellulose (Cuoxam DP 508, Uneinheitlichkeit 5,9), 76,3 Masse % NMMO und 11,7 Masse % Wasser.

Das Verspinnen der Lösung erfolgte mit einer Masstemperatur von 85°C durch eine Düse mit 330 Spinnkapillaren ($D_E = 225$
 15 μm ; $D_A = 90 \mu\text{m}$; $l = 0,05 \text{ cm}$) durch einen Luftspalt ($a = 2,0 \text{ cm}$) mit einem Spinnverzug von 10,3 und einer Abzugsgeschwindigkeit von 32,2 m/min zu einer Faser der Feinheit 1,09 dtex. Die berechnete Dehngeschwindigkeit betrug $21,8 \text{ s}^{-1}$. Die Faser wurde gewaschen, aviviert und getrocknet bei 125°C (A).
 20 Parallel dazu enthielt in einer zweiten Versuchreihe die Avivageflotte gleichzeitig 7,5 g/l eines Adduktes aus Glyoxal und Natriumbisulfit (B).

Parameter / Versuch	(A)	(B)
Feinheit dtex	1,09	1,10
Reißfestigkeit kond. cN/tex	39,1	38,8
Reißfestigkeit nass cN/tex	30,9	31,1
rel. Reißkraftverhältnis %	79,0	80,1
Reißdehnung kond. %	14,8	13,0
Reißdehnung nass %	14,3	12,8
Schlingenreißkraft cN/tex	17,9	13,3
rel. Schlingenreißkraftverh. %	45,8	34,3
Nassscheuerbeständigkeit T	28	568

Beispiel 4

Die Lösungsherstellung (10,6 % Cellulose; Dichte 1,16 g/cm³ bei 85°C) erfolgt analog Beispiel 2, das Verspinnen bei 84°C Masstemperatur mit folgenden Parametern:

- 5 - Spinndüse $D_E = 221 \mu\text{m}$; $D_A = 140 \mu\text{m}$; $l = 0,05 \text{ cm}$; 58
 Spinnkapillaren
- Luftspalt 6,0 cm (linienförmiges Anblasen der Filamentschar mit 11,5 l/min Luft senkrecht zur Filamentlaufrichtung ca.1 cm vor dem Eintritt in das Fällbad)
- 10 - Spritzgeschwindigkeit 18,5 m/min
- Abzugsgeschwindigkeit 302 m/min
- Dehngeschwindigkeit $83,7 \text{ s}^{-1}$

Nach dem Waschen, Vortrocknen, Avivieren und Trocknen wurden die Filamente als Garn mit der Feinheit 75 dtex f (58) aufgespult (A). Das Auftragen der Avivage erfolgte über Präzisionspumpe und „Finger“. In einem Parallelversuch enthielt die Avivage gleichzeitig 10 g/l Arkofix (Handelsprodukt der Höchst AG) und 1 g/l Magnesiumsulfat (B).

Die Prüfung erfolgte sowohl nach den Standardmethoden als
 20 Filamentgarn (a, b) als auch nach Schneiden in Stapel als Faser A, B.

Parameter / Versuch	A	B
	(a)	(b)
Feinheit	1,29	1,30
dtex	75,0	75,2
Reißfestigkeit kond.	45,9	44,3
cN/tex	44,6	43,9
Reißfestigkeit nass cNtex	36,9	35,1
rel. Reißkraftverhältnis %	80,4	79,2
Reißdehnung kond. %	12,9 7,9 ¹⁾	11,0 6,3 ¹⁾
Reißdehnung nass %	12,3	11,8

Schlingenreißkraft	cN/tex	12,8	10,6
rel. Schlingenreißkraftverh. %		27,9	23,9
Knotenreißkraft	cN/tex	26,4	21,6
Nassscheuerbeständigkeit	T	26	468

¹⁾ Unterschiede durch Prüfmethode bedingt (Filament Bündelprüfung mit 100 cm Einspannlänge; Faser Einzelfaserprüfung mit 1 cm Einspannlänge).

[Patentansprüche]

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder -
 filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-
 5 Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere
 N-Methylmorpholin-N-oxid, bei dem man
- a) Zellstoff und wässriges Aminoxid bei erhöhter Temperatur
 in einem Misch-/ Knetreaktor dispergiert und unter Was-
 serentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer
 10 Relaxationszeit in dem Bereich von 0,5 - 80 Sek. über-
 führt,
- b) die Lösung mindestens einer Spindüse zuführt und in der
 bzw. den Spinnkapillaren mit der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_D$
 verformt,
- 15 c) die verformte Lösung durch ein nicht ausfällendes Medium
 unter gleichzeitiger weiterer Verformung mit der Dehnge-
 schwindigkeit $\dot{\epsilon}_a$ transportiert,
- d) in einem Fällbad den Cellulosefaden bzw. die -fadenschar
 ausfällt, durch Ablenken über eine Galette vom Fällbad
 20 trennt, in einer mehrstufigen Nachbehandlungsvorrichtung
 in Faser- bzw. Filamentform wäscht, gegebenenfalls
 bleicht, aviviert, trocknet, gegebenenfalls vernetzt und
 anschließend die Fila-mente als Garn einzeln aufwickelt
 oder zum Kabel vereinigt und in Stapel schneidet,
 25 dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe a) eine Lösung
 mit einem Cuoxam DP der Cellulose ≥ 450 herstellt, diese
 Lösung in Stufe b) und c) mit einer Dehngeschwindigkeit
- $$\dot{\epsilon}_{D,a} = \sqrt{\dot{\epsilon}_D \cdot \dot{\epsilon}_a} \leq 160 [s^{-1}]$$
- verformt und dass die Avivageflotte in Stufe d) gegebe-
 30 nenfalls gleichzeitig ein Vernetzungsmittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Dehngeschwindigkeit im Düsenkanal der Beziehung

$$\dot{\epsilon}_D = 19,1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell.} \cdot D_E^2 \cdot l} \cdot e^{\left[\ln \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^2 - 1 \right]}$$

genügt, worin T_{10} der Feinheit der Faser/Filament in dtex, v_a der Abzugsgeschwindigkeit in m/min, ρ_L der Dichte der Spinnlösung in g/cm³, $c_{Cell.}$ der Cellulosekonzentration der Lösung in %, l der Länge des Düsenkanals in cm und D_E bzw. D_A dem Durchmesser des Spinnkapillareneintritts bzw. -austritts entspricht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehngeschwindigkeit zwischen Spinnkapillarenaustritt und Fällbadeintritt der Beziehung

$$\dot{\epsilon}_a = 19,1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell.} \cdot D_A^2 \cdot a} e^{\ln SV - 1}$$

genügt, worin a der Länge des Verzugsweges in cm und SV dem Spinnverzug, d.h. dem Verhältnis von Abzugs- und Spritzgeschwindigkeit entspricht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass beim Erspinnen von Fasern die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{D,a}$ vorzugsweise im Bereich 4 - 40 s⁻¹ liegt.

20

5. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass beim Erspinnen von Filamentgarnen die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{D,a}$ vorzugsweise im Bereich 40 - 120 s⁻¹ liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Avivageflotte gleichzeitig ein bi- oder polyfunktionelles Vernetzungsmittel vom Dialdehydtyp, vorzugsweise Glyoxal und/oder seine Abkömmlinge enthält und der pH-Wert der Avivageflotte einen Wert ≤ 9 aufweist.

30

7. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ein Addukt aus Glyoxal und Natriumbisulfit ist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlungslinien über Dosiereinheiten, bestehend aus Düsen und mit hoher Frequenz laufender Membrankolbenpumpen, als feinverteilten Nebel auf die Fadenschar aufträgt und gegebenenfalls über ein Walzenwerk einen möglichen Überschuss definiert abpresst.
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vernetzungsmittel bzw. die Vernetzungsmittelhaltige Avivage über eine Einheit bestehend aus Präzisionspumpe(n) und Dosierstift(en) aufträgt.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 01/03334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D01F2/00 D06M13/123

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	MICHEL S C ET AL: "LYOCELL PROCESS - MATERIAL AND TECHNOLOGICAL RESTRICTIONS" CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, DEUTSCHER FACHVERLAG, DE, vol. 50, no. 6, December 2000 (2000-12), pages 556,558-561, XP000980856 ISSN: 0340-3343 cited in the application the whole document	1-9
A	DE 199 54 152 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 20 July 2000 (2000-07-20) the whole document	1-9
A	WO 92 07124 A (COURTAULDS PLC) 30 April 1992 (1992-04-30) the whole document	1-9
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 December 2001	Date of mailing of the international search report 11/01/2002
--	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Tarrida Torrell, J
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/03334

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 14451 A (MICHELS CHRISTOPH ;MEISTER FRANK (DE); KRAMER HORST (DE); THUERING) 17 May 1996 (1996-05-17) the whole document -----	1-9
A	GB 439 294 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 4 December 1935 (1935-12-04) the whole document -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/03334

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19954152	A	20-07-2000	DE 19954152 A1	20-07-2000
			AU 2500701 A	06-06-2001
			WO 0134885 A2	17-05-2001
			DE 10011948 A1	20-09-2001
WO 9207124	A	30-04-1992	EP 0552270 A1	28-07-1993
			WO 9207124 A1	30-04-1992
			JP 6501994 T	03-03-1994
			US 5520869 A	28-05-1996
WO 9614451	A	17-05-1996	DE 4439149 A1	09-05-1996
			DE 19501290 A1	25-07-1996
			DE 19507990 A1	02-10-1996
			AT 176010 T	15-02-1999
			CA 2204412 A1	17-05-1996
			WO 9614451 A1	17-05-1996
			DE 59504933 D1	04-03-1999
			EP 0789790 A1	20-08-1997
			US 5792399 A	11-08-1998
			GB 439294	A
DE 670504 C				
FR 774080 A	29-11-1934			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/03334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 D01F2/00 D06M13/123

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 D01F D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	MICHELS C ET AL: "LYOCELL PROCESS - MATERIAL AND TECHNOLOGICAL RESTRICTIONS" CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, DEUTSCHER FACHVERLAG, DE, Bd. 50, Nr. 6, Dezember 2000 (2000-12), Seiten 556,558-561, XP000980856 ISSN: 0340-3343 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
A	DE 199 54 152 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 20. Juli 2000 (2000-07-20) das ganze Dokument	1-9
A	WO 92 07124 A (COURTAULDS PLC) 30. April 1992 (1992-04-30) das ganze Dokument	1-9
	--- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 14451 A (MICHELS CHRISTOPH ;MEISTER FRANK (DE); KRAMER HORST (DE); THUERING) 17. Mai 1996 (1996-05-17) das ganze Dokument -----	1-9
A	GB 439 294 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 4. Dezember 1935 (1935-12-04) das ganze Dokument -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/DE 01/03334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19954152 A	20-07-2000	DE 19954152 A1	20-07-2000
		AU 2500701 A	06-06-2001
		WO 0134885 A2	17-05-2001
		DE 10011948 A1	20-09-2001
WO 9207124 A	30-04-1992	EP 0552270 A1	28-07-1993
		WO 9207124 A1	30-04-1992
		JP 6501994 T	03-03-1994
		US 5520869 A	28-05-1996
WO 9614451 A	17-05-1996	DE 4439149 A1	09-05-1996
		DE 19501290 A1	25-07-1996
		DE 19507990 A1	02-10-1996
		AT 176010 T	15-02-1999
		CA 2204412 A1	17-05-1996
		WO 9614451 A1	17-05-1996
		DE 59504933 D1	04-03-1999
		EP 0789790 A1	20-08-1997
		US 5792399 A	11-08-1998
GB 439294 A	04-12-1935	BE 403445 A	
		DE 670504 C	
		FR 774080 A	29-11-1934