



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 310205

(13) B1

(51) Int Cl⁷ D 06 M 13/388

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19984883	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1998.02.25, PCT/AT98/00040
(22) Inng. dag	1998.10.20	(85) Videreføringsdag	1998.10.20
(24) Løpedag	1998.02.25	(30) Prioritet	1997.02.25, AT, 319/97
(41) Alm. tilgj.	1998.10.20		
(45) Meddelt dato	2001.06.05		

(71) Patenthaver	Lenzing AG, Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing, AT
(72) Oppfinner	Hartmut Rulf, Vöcklabruck, AT Heinrich Firgo, Vöcklabruck, AT Siegfried Ambrosch, Vöcklabruck, AT Christian Schlossnikl, Vöcklabruck, AT Raimund Jurkovic, Lenzing, AT
(74) Fullmektig	Curo AS, 7231 Lundamo

(54) Benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av en forsterket fiberkompositt

(56) Anførte publikasjoner WO 9507386, GB 698123, US 3447956, WO 9631645, WO 9637653, JP 8209535

(57) Sammendrag Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av en forsterket fiberkompositt inneholdende cellulosefibre, idet cellulosefibrene foreligger som krystallstruktur cellulose II, ved å bringe nevnte fiberkompositt i kontakt med en vandig løsning av N-metylmorfolin-N-oksidi (NMMO) ved forhøyet temperatur og etterfølgende vasking av fiberkompositten, kjennetegnet ved at kontakten utføres slik at formelen:

$$-947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,046 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C,$$

hvor t er kontakttid i minutter, T er temperatur for den vandige NMMO løsning i °C og C er konsentrasjonen av NMMO i vekt-%, gir et tall mellom 0,30 og 1,70 under den forutsetning at temperaturen T er lavere enn 130°C og at konsentrasjonen C er i området 70-84 vekt-%.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av en forsterket fiberkompositt som inneholder cellulosefibre som foreligger på krystallstruktur cellulose II, ved å kontakte fiberkompositten med en vandig løsning av N-metylmorfolin-N-oksidi (NMMO) ved forhøyet temperatur og etterfølgende vasking av fiberkompositten.

- 5 I forbindelse med foreliggende beskrivelse og patentkrav skal uttrykket "fiberkompositt" anses å omfatte enhver art av vev, fiberpels (Vlies) eller lagdelt (Gelege) kompositt.

Som alternativ til viskosemetoden har det i de senere år blitt beskrevet en rekke fremgangsmåter ved hvilke cellulose uten dannelse av et derivat i et organisk løsningsmiddel, blir løst i en kombinasjon av et organisk løsningsmiddel og et uorganisk salt eller i vandige saltløsninger.

- 10 Cellulosefibre som fremstilles fra slike løsninger, har av BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made fibres) fått typenavnet Lyocell. Som Lyocell blir ifølge BISFA definert cellulosefibre som fremkommer gjennom en spinnemetode fra et organisk løsningsmiddel. Med "organisk løsningsmiddel" mener BISFA en blanding av en organisk forbindelse og vann.

- Til nå har det kun vært realisert en eneste fremgangsmåte for fremstilling av Lyocell
15 cellulosefibre i industriell sammenheng, samt riktignok aminoksidmetoden. Ved disse fremgangsmåter er det som løsningsmiddel foretrukket å benytte N-metylmorfolin-N-oksidi (NMMO). I forbindelse med den foreliggende beskrivelse blir begrepet "tertiære aminoksider" erstattet med forkortelsen NMMO, slik at NMMO ikke utelukkende skal anses begrenset til N-metylmorfolin-N-oksidi.

- 20 Tertiære aminoksider har i lang tid vært kjent som alternativt løsningsmiddel for cellulose. Fra US patent nr. 2,179,181 er det for eksempel kjent at tertiære aminoksider er i stand til å løse høyverdig kjemisk cellulose uten derivatisering, og at det fra slike løsninger gjennom utfelling kan utvinnes celluloseholdige formlegemer som fibre. I US patentene 3,447,939, 3,447,956 og 3,508,941 blir det videre beskrevet fremgangsmåter for å fremstille celluloseholdige løsninger, hvor det som
25 løsningsmiddel foretrekkes sykliske aminoksider. Ved alle disse fremgangsmåter blir cellulose løst fysisk ved forhøyet temperatur.

- I søkerens eget EP 356 419 er det beskrevet en fremgangsmåte som fortrinnsvis gjennomføres i et tynnsjikt-behandlingsapparat, i hvilket en suspensjon av findelt cellulose i et vandig tertiært aminoksid lagt ut i form av tynne sjikt, blir transportert over en varmeplate, hvorved
30 overflaten på de tynne sjiktene blir utsatt for vakuum. Ved transport av suspensjonen over varmeplaten blir vann avdampet og cellulosen kan bli brakt over i løsningen slik at en spinnbar celluloseløsning kan utvinnes fra tynnsjikt-behandlingsapparatet.

- En fremgangsmåte og et apparat for spinning av celluloseløsninger er for eksempel kjent fra søkerens eget WO93/19230. Ifølge dette blir en spinnbar løsning spunnet i varm tilstand og de
35 oppnådde filamenter blir brakt inn i et fellingsbad for å felle ut den inneholdende cellulose, hvorved

filamentene forut for overføringen til fellebadet blir avkjølt. Kjølingen blir foretatt umiddelbart etter formingen, og består fortrinnsvis i en horisontal innblåsing av luft på de celluloseholdige formlegemer.

Det tyske patentskrift nr. 902 427 beskriver en forsterkning av en fiberpels av cellulosefibre ved hjelp av et lutbad som inneholder 5-15% NaOH. Ved hjelp av lutbadet blir cellulosefibrene svulmet opp hvilket fører til at forsterkningen finner sted.

Fra søkerens eget WO 95/07386 er det kjent en fremgangsmåte for fremstilling av papir, hvor en vandig suspensjon av findelt celluloseholdig materiale blir behandlet mekanisk og deretter underkastet en arkdannelsesreaksjon, idet suspensjonen inneholder et tertiært aminoksid. Denne fremgangsmåten gir fremstilling av papir med høyere styrke.

En fremgangsmåte for å forsterke et fiberholdig materiale er kjent fra US patent nr. 3,447,956. Forsterkningen blir foretatt ved at det fiberholdige materiale blir dynket med et aminoksid og varmet til en temperatur ved hvilken aminoksidet kan forsterke fibermaterialet. Det fiberholdig materiale kan omfatte vevde eller ikke-vevde materialer som inneholder naturlige celluloseholdige fibre som for eksempel cellulose, bomull, lin, men også syntetiske fibre, som for eksempel rayon (viskosefibre) er foreslått. Spesielt foretrukket er behandling av papir med aminoksid. NMMO blir derved som regel tilsatt som monohydrat i smeltet henholdsvis flytende form eller i løsning med et flyktig, inndampbart løsningsmiddel.

Fra WO96/37653 er det kjent fiberkompositter som er forsynt med et celluloseholdig sjikt, en celluloseholdig impregnering eller omhylling. Disse fiberkompositter blir fremstilt ved at fiberkompositten på en side blir påført et sjikt med en løsning av cellulose i et vandig NMMO, hvorefter sjiktet blir koagulert i et vannbad.

US patent nr. 4,196,282 beskriver et trekomponentsystem NMMO/ H₂O/ cellulose og det såkalte "løsevindu", det vil si enhver betingelse hvorved cellulose lar seg løse i vandig NMMO.

Videre er det kjent at cellulosefibre kan svelles med NMMO (Chancy et al., "Swelling and Dissolution of Cellulose in Amine Oxide/ Water Systems"; J. App. Pol. Sci: Appl. Pol. Symp. 37, 239-259 (1983)).

Oppfinnelsen har som formål å stille til rådighet en fremgangsmåte av ovenfor nevnte art, ved hvilken en fiberkompositt kan forsterkes uten ressurskrevende inndamping eller bruk av flyktig løsningsmiddel, dvs. uten at man trenger NMMO-monohydrat og uten at man trenger inndamping av et flyktig løsningsmiddel.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for fremstilling av en forsterket fiberkompositt som inneholder celluloseholdige fibre, hvorved cellulosen foreligger på en krystallstruktur betegnet Cellulose II, omfatter å bringe fiberkompositten i kontakt med vandig løsning av N-metylmorfolin-

N-oksid (NMMO) ved forhøyet temperatur og etterfølgende vasking av fiberkompositten, og er kjennetegnet ved at kontaktprosedyren blir slik utført at formelen:

$$-947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,046 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C,$$

5

hvor t er tid i minutter som kompositten er i kontakt med den vandige NMMO-løsning, T er temperaturen i den vandige NMMO løsning i °C og C er konsentrasjonen av NMMO i vekt-% av den vandige NMMO-løsning, gir et tall i området 0,3 til 1,7, fortrinnsvis i området 0,5 til 1,5 og spesielt foretrukket i området 0,8 til 1,2. Det forutsettes at temperaturen T er mindre enn 130 °C og at

10 konsentrasjonen C ligger i området 70 til 84 vekt-%.

Oppfinnelsen beror på erkjennelsen av at forsterkning av en kompositt, for eksempel en "pels" av cellulosefibre avhenger helt og holdent av de tre kjente parametere, konsentrasjon av NMMO-løsningen, temperatur og impregneringstid, og at de dessuten må velges slik at den ovenfor angitte formel er tilfredsstillt. Blir disse parametere derimot valgt slik at formelen gir en verdi lavere enn 0,3, så vil ikke kompositten bli forsterket. Blir parametrene i stedet valgt slik at formelen gir en

15 verdi høyere enn 1,7, så vil kompositten bli løst opp i NMMO-løsningen.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er temperaturen fortrinnsvis mindre enn 100 °C.

En spesiell utførelsesform av oppfinnelsen er kjennetegnet ved at kompositten forut for vaskingen, blir presset. Pressingen kan gjøres på enkel måte, for eksempel slik at "pelsen" føres

20 mellom to valser som utøver et trykk på kompositten.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen egner seg spesielt i forbindelse med fiberkompositter, hvor fibre i det minste delvis er fremstilt ved aminoksidmetoden eller viskosemetoden.

Oppfinnelsen er nærmere beskrevet gjennom de etterfølgende eksempler.

25 Generell arbeidsforskrift (for alle eksemplene)

Lite nålede viskosefiber-"pels" med en størrelse på ca. 12 x 16 cm og en flatevekt på ca. 70 g/cm² ble dyppet mellom to siler i en vandig NMMO-løsning for impregnering, hvorefter de impregnerte "pelsene" ble presset med et trykk på 3 bar ved hjelp av en pilotpresse, svarende til et linjetrykk på 12,6 N/mm ved en pelsbredde på 12 cm. Deretter ble de pressede "pels" vasket i 15 minutter med

30 vanlig springvann.

Eksempel

I henhold til ovenfor angitte generelle arbeidsforskrift ble flere forsøk gjennomført hvorved parametrene som skal innstilles ifølge oppfinnelsen, nemlig konsentrasjon av de aktuelle NMMO-

35 løsninger (i vekt-% regnet av total masse av løsningen), dens temperatur (i °C) og

impregneringstiden (i minutter) ble valgt slik som vist nedenfor i tabell 1. Samtlige eksempler tilfredsstillende den ovenfor angitt formel. Den verdi som formelen gir er også angitt i tabellen

Tabell 1

5	Forsøk	NMMO-kons	Temperatur	Tid	Verdi
	1	84,0	80	0,08	0,95
	2	82,0	80	0,08	1,30
	3	82,0	70	0,17	0,94
10	4	80,6	70	0,50	1,20
	5	80,6	80	0,08	1,42
	6	80,6	80	0,50	1,66
	7	78,2	70	1,00	1,29
	8	76,2	70	0,50	1,00
	9	76,2	80	0,17	1,32
	15	10	73,9	70	4,00
11		74,2	80	0,50	1,07
12		74,2	90	0,17	1,39
13		71,9	90	2,00	1,02
14		71,9	100	0,17	1,16
20	15	70,0	100	0,50	0,49

Forsøkene 1-15 er innenfor oppfinnelsens ramme, da de med hensyn til NMMO-konsentrasjon, temperatur og impregneringstid oppnår en verdi av den ovenfor nevnte formel som ligger innenfor det for oppfinnelsen definerte område. Samtlige "pels" viser etter behandlingen at de er blitt forsterket.

Lignende gode resultater kunne oppnås med en fiberpels hvor fibre var fremstilt ved aminoksidmetoden.

Sammenligningseksempel

Til sammenligning ble det utført flere forsøk i henhold til den generelle arbeidsforskrift, hvor imidlertid parametrene ble slik valgt at formelen ikke ble oppfylt. Disse eksemplene er gjengitt i tabell 2.

Tabell 2

Forsøk	NMMO-kons	Temperatur	Tid	Verdi
16	82,0	90	0,17	1,86
17	80,6	80	1,00	1,75
18	80,6	90	0,08	1,88
19	78,2	80	2,00	1,84
20	78,2	90	0,08	1,88
21	76,2	90	0,50	1,92
22	76,2	100	0,08	2,14
23	74,2	100	0,08	1,75
24	72,2	70	4,00	0,29
25	72,2	120	4,00	2,59
26	70,0	80	12,0	-0,10
27	70,0	90	2,00	0,21
28	70,0	100	0,08	0,25

I tilfellene vist ved eksemplene 16 til 23 samt 25, hvor formelverdien er større enn 1,70, ble "pelsene" løst opp i NMMO-løsningen.

I tilfellene vist ved eksemplene 24 og 26 til 28, hvor parametrene har en verdi mindre enn 0,3, ble det ikke oppnådd noen forsterkning av "pelsen".

Patentkrav

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av en forsterket fiberkompositt som inneholder cellulosefibre, hvilke cellulosefibrene foreligger på krystallstruktur Cellulose II, omfattende å bringe nevnte
5 fiberkompositt i kontakt med en vandig løsning av N-metylmorfolin-N-oksidi (NMMO) ved forhøyet temperatur samt etterfølgende vasking av fiberkompositten, karakterisert ved at kontakt-prosedyren utføres slik at formelen:

$$-947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,046 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C,$$

- 10 hvor t er tid i minutter som kompositten er i kontakt med den vandige NMMO-løsning, T er temperaturen i den vandige NMMO løsning i °C og C er konsentrasjonen av NMMO i vekt-% av den vandige NMMO-løsning, gir et tall i området 0,3 til 1,7, med de ytterligere forutsetninger at temperaturen T er mindre enn 130 °C og at konsentrasjonen C ligger i området 70 til 84 vekt-%.

- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at parametrene t, T og C velges slik at formelen gir en verdi i området 0,5 til 1,5.

- 20 3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at parametrene t, T og C velges slik at formelen gir en verdi i området 0,8 til 1,2.

4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 3,
25 karakterisert ved at temperaturen T er mindre enn 100 °C.

5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 4, karakterisert ved at komposittlegemet presses forut for vaskingen.

- 30 6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 5, karakterisert ved at det komposittlegeme som forsterkes er et hvor fibrene i det minste delvis er fremstilt ved hjelp av aminoksidmetoden.

7. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 5,

karakterisert ved at det komposittlegeme som forsterkes er et hvor fibrene i det minste delvis er fremstilt ved hjelp av viskosemetoden.