



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317682**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷

D 06 M 13/358

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19992854	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	1998.10.07 PCT/AT98/00236
(22)	Inng.dag	1999.06.11	(85)	Videreføringsdag	1999.06.11
(24)	Løpedag	1998.10.07	(30)	Prioritet	1997.10.15, AT, 1753/97
(41)	Alm.tilgj	1999.06.11			
(45)	Meddelt:	2004.12.06			
(71)	Søker	Lenzing AG , Werkstrasse 2, 4860 LENZING, AT			
(72)	Oppfinner	Eduard Mülleder, Wactelweg 5, A-4030 Linz, AT Berndt Köll, Lenzing, AT Peter Bartsch, Wien, AT			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS , Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved behandling av celluloseformlegemer
(56)	Anførte publikasjoner	

EP-538 977
EP-616 071
GB-880 624
GB-896 660
GB-896814
GB-940 270

(57) Sammen drag

Det er beskrevet en fremgangsmåte ved behandling av celluloseformlegemer bestående av en oppløsning av cellulose i et vandig tertiært aminoksid, spesielt fibre, idet formlegemene bringes i kontakt med en vandig oppløsning av et tekstilhjelpemiddel som bærer to reaktive grupper, i alkalisk miljø. Den er særpreget ved at det som tekstilhjelpemiddel anvendes en forbindelse med formel (I), hvor X er halogen, R = H eller en ionisk rest og n = 0 eller 1, hhv. et salt fra denne forbindelse. Det er også beskrevet anvendelsen av forbindelser med denne formel for å redusere fibrilleringstendensen samt for å øke UV-absorpsjonen hos oppløsningsspunnede fibre.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte ved behandling av celluloseformlegemer som angitt i krav 1's ingress, med et tekstilhjelpemiddel samt anvendelse av dette.

I de siste tiår ble det på grunn av miljøproblematikken ved den kjente viskosefremgangsmåte ved fremstilling av cellulosefibre, gjort intensive forsøk for å tilveiebringe alternative, miljøvennlige fremgangsmåter. Ifølge en spesielt interessant mulighet er man i den senere tid kommet frem til å oppløse cellulose uten dannelsen av et derivat i et organisk oppløsningsmiddel og å ekstrudere formlegemer fra denne oppløsning. Fibre som spinnest fra slike oppløsninger fikk av BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) tildelt artsbetegnelsen "Lyocell", idet man under et organisk oppløsningsmiddel forstår en blanding av en organisk kjemikalie og vann. Dessuten er slike fibre også kjent under begrepet "oppløsningsmiddelspunne fibre".

Det har vist seg at det som organisk oppløsningsmiddel egner ved fremstilling av Lyocell-fibre hhv. andre formlegemer egner seg spesielt godt en blanding av et tertiært aminoksid og vann. Som aminoksid anvendes her fortrinnsvis N-metyl-morfolin-N-oksido (NMMO). Andre egnede aminoksider er angitt i EP A 0 553 070. Fremgangsmåter ved fremstilling av celluloseformlegemer av en oppløsning av cellulose i en blanding av NMMO og vann er beskrevet f.eks. i US-PS 4.246.221 eller i PCT-WO 93/19230. Her utfelles cellulosen fra oppløsningen i et vandig utfellingsbad. På denne måte fremstilte fibre utmerker seg ved en høy fiberfasthet så vel i kondisjonert som i våt tilstand, ved en høy våtmodul, og en høy slyngestyrke.

En spesiell egenskap hos disse fibre er deres sterke tilbøyelighet til fibrillering, spesielt under påvirkning i våt tilstand, slik som f.eks. under en vaskeprosess. Mens denne egenskap absolutt er ønskelig for bestemte bruksom-

råder av fibre og gir interessante effekter, er den derimot mindre brukbar for andre formål, slik som f.eks. for tekstiler som skal være motstandsdyktige mot vann.

Det har således ikke manglet på anstrengelser for å redusere fibrilleringsegenskapene ved hjelp av bestemte forholdsregler.

Tallrike publikasjoner beskjeftiger seg spesielt med muligheten for å redusere fibrilleringstendensen hos fibre ved behandling med substanser som har en fornetningsvirkning på cellulose.

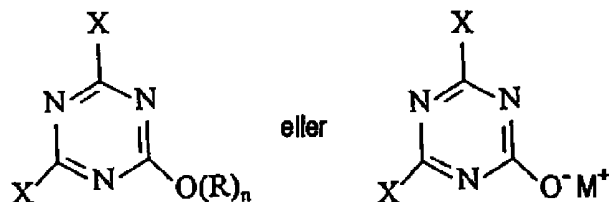
Ifølge EP-A-0 538 977 behandles fibre som er friskt spunnet eller allerede kan være tørket, i alkalisk miljø med et vandig system som inneholder en kjemisk reagens med 2 til 6 funksjonelle grupper som kan reagere med cellulose. I EP-A-0538 977 er det som egnede substanser også nevnt derivater av cyanurklorid, spesielt substituerte diklortriaziner. Bl.a. anvendes det også addisjonsprodukter av cyanurklorid med poly(etylenglykol)monometyleter.

Fra EP-A 0 616 071 er det kjent å behandle fibermaterialer som inneholder cellulose, slik som f.eks. tekstiler med bl.a. metallsalter av delhydrolysater fra cyanurklorid for å gi tekstilene antikrølleegenskaper og "lett å stelleegenskaper". Anvendelsen av slike substanser for behandling av oppløsningsmiddelspunnede fibre er imidlertid ikke nevnt.

Med hensyn til reduseringen av fibrilleringstendensen av celluloseformlegemer som formes av en oppløsning av cellulose i tertiære aminosider, eksisterer hittil på tross av tallrike anstrengelser på dette område ingen publikasjoner som beskriver anvendelsen av flerfunksjonelle tekstilhjelpemidler, hvis virksomhet rettferdiggjør den oftest høye pris på disse substanser.

Oppfinnelsens oppgave består således i å tilveiebringe en fremgangsmåte for behandling av celluloseformlegemer som formes av celluloseoppløsninger i vandige tertiære aminoksider ved hjelp av flerfunksjonelle tekstilhjelpemidler, som ved anvendelse av prisgunstige behandlingssubstanser bevirker en effektiv forbedring av formlegemenes egenskaper, spesielt fibrilleringstendensen når det gjelder fibere.

Denne oppgave løses ved hjelp av en fremgangsmåte ved behandling av celluloseformlegemer bestående av en oppløsning av cellulose i et vandig tertiært aminoksid, spesielt fibere, idet formlegemene bringes i kontakt med en vandig oppløsning av et tekstilhjelpemiddel som bærer to reaktive grupper i alkalisk miljø, særpreget ved at det som tekstilhjelpemiddel anvendes en forbindelse med formel



(I)

idet X er halogen, R=H eller en ionisk rest og n=1, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation.

Som halogenrest X er spesielt klor foretrukket.

Det har overraskende vist seg at tekstilhjelpemidlene som anvendes ifølge oppfinnelsen, som er relativt rimelig i pris, bevirker en like stor, eksempelvis til og med større forbedring av egenskapene av de behandlede formlegemer slik som substansene som f.eks. er kjent fra EP-A 0 538 977 og som er dyrt å fremstille. Således er det mulig på en økono-

misk måte f.eks. å løse problemet med fibrilleringstendensen hos oppløsningsmiddelspunnede fibre.

Til forskjell for de i EP-A 0 538 977 beskrevne addisjonsprodukter av cyanurklorid og ikke-ioniske rester, foreligger forbindelsene ifølge oppfinnelsen i den vandige oppløsning i alkalisk miljø i ionisk form.

Fortrinnsvis anvendes et salt, spesielt metallsalt, av en forbindelse ifølge formel (I), hvor $n=0$, dvs. et salt fra 2,4-diklor-6-hydroksy 1.3.5-triazinet. Som metallsalt anvendes fortrinnsvis natrium-, kalium- eller litiumsaltet.

Det er imidlertid også mulig å anvende 2,4-diklor-6-hydroksy 1.3.5-triaziner som sådant, idet den ioniske form dannes i det alkaliske miljø ved behandlingen av formlegemene.

Fortrinnsvis er restene R anioniske rester, f.eks. $-\text{SO}_3^-$ eller $-\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl-SO}_3^-$ eller CO_2^- eller $-\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl-CO}_2^-$. Restene R kan imidlertid også være kationiske. Foretrukket er rester R med f.eks. $-\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl-N}^+(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-alkyl})_3$.

I en foretrukken utforming av oppfinnelsen er de behandlede celluloseformlegemer aldri tørkede fibre. Som "aldri tørkede" fibre betegnes oppløsningsmiddelspunnede fibre i tilstanden før den første tørkning. Det har vist seg at anvendelsen av forbindelser med formel (I) gir en vesentlig reduksjon av fibrilleringstendensen spesielt hos aldri tørkede fibre.

Men også anvendelsen av forbindelser med formel (I) på allerede tørkede oppløsningsmiddelspunnede fibre eller tekstile flate former derav, f.eks. tekstile, tilvirkede eller strikkede materialer, gir fremragende resultater.

Fortrinnsvis ligger pH-verdien hos den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet, når det bringes i kontakt med formelgemene, på 12 til 14.

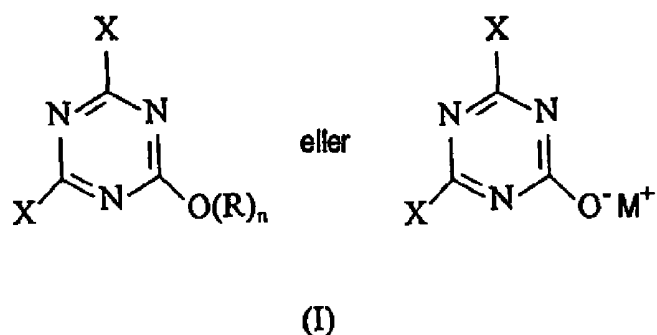
I en ytterligere foretrukken fremgangsmåte holdes pH-verdien hos den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet, når det bringes i kontakt med formlegemene, bare i det svakt alkaliske område på 7 til 9, f.eks. ved 7,5 til 8,5, fortrinnsvis 8 til 9. Da de to reaktive halogen-substituenten av forbindelsen ifølge formel (I) har foreskjellige reaktiviteter, skjer det her først en reaksjon av den første reaktive gruppe av tekstilhjelpemiddelet med cellulosen. Formlegemene blir deretter presset ut og brakt i kontakt med en alkalisk vandig oppløsning med en pH-verdi på 11 til 14, f.eks. pH=13. Herved skjer nå reaksjonen av den andre reaktive gruppe av tekstilhjelpemiddelet med cellulosen. Denne fremgangsmåte betegnes i det følgende med "tobadig" fremgangsmåte.

Fordelen ved denne foretrukne fremgangsmåte består i at en hydrolyse av substansen ifølge formel (I) kan holdes tilbake ved kun svakt alkaliske pH-verdier, og at det således blir mindre hydrolysetap. Dette bidrar til fremgangsmåtens lønnsomhet.

Fortrinnsvis utsettes formelgemene under eller etter at de er brakt i kontakt med den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet, for en varmebehandling. I tilfellet av den tobadige fremgangsmåte, kan varmebehandlingen skje under og/eller etter kontakten med den svakt alkaliske oppløsning av tekstilhjelpemiddelet, men også etter at de utpressede formelgemer er brakt i kontakt med den sterkere alkaliske vandige oppløsning. Tilfredsstillende resultater oppnås også når en varmebehandling skjer først etter at formlegemene er brakt i kontakt med den sterkere alkaliske vandige oppløsning. Således kan den trinnvise reaksjon av begge re-

aktive grupper av tekstilhjelpemiddelet styres målrettet gjennom den respektive anvendelse av varmebehandlingen.

Oppfinnelsen vedrører også anvendelsen av en forbindelse med formel

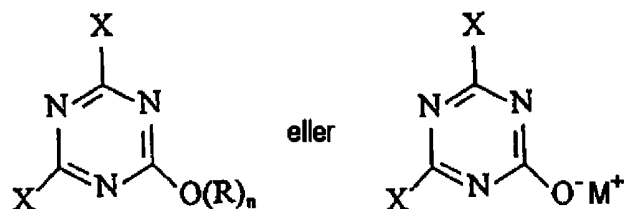


idet X er halogen, R=H eller en ionisk rest og n=1, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation for reduksjon av fibrilleringstendensen av oppløsningsmiddelspunnede cellulosefibere.

Dessuten ble det også overraskende funnet at forbindelsene med formel (I) bevirker økningen av UV-absorpsjonen av formlegemer fra celluloseoppløsninger i vandige oppløsning av tertiære aminoksider.

Det er kjent å modifisere tekstiler for å øke solbeskyttelsesvirkningen med bestemte substanser som betegnes som UV-absorber (f.eks. tekstilforedling 31 (1996) 11/12, 227-234). Slike UV-absorbere reduserer remisjonen hhv. transmisjonen av UV-stråling gjennom tekstilen. UV-absorberne må velges med omhu avhengig av fibermaterialet. Det har nå vist seg at forbindelsene med formel (I) virker som fremragende UV-absorbere når de anvendes på oppløsningsmiddelspunnede fibere eller tekstile flate former derav.

Oppfinnelsen vedrører således også anvendelsen av en forbindelse med formel



(I)

idet X er halogen, R=H eller en ionisk rest og n=1, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation for økning av UV-absorpsjonen hos oppløsningsmiddelspunnede cellulosefibre.

Det kan således ved anvendelsen av en eneste substans ved behandling av oppløsningsmiddelspunnede fibre oppnås to ønskede effekter, nemlig reduksjonen av fibrilleringstendensen og en økning av UV-absorpsjonen. En dobbel virkning av denne art har hittil ikke vært kjent innen teknikkens stand.

Eksempel

Analysemetoder:

Bestemmelse av fibrilleringsgraden:

Gnidning av fibrene mot hverandre under vaskeprosesser hhv. ved utstyrsmetoder i våt tilstand simuleres ved følgende prøve: 8 fibre legges med 4 ml vann i en 20 ml prøveflaske og rystes i 3 timer i et laboratorium-risteapparat av type RO-10 fra firma Gerhardt, Bonn (BRD) på trinn 12. Fibrenes fibrilleringsegenskaper blir deretter bedømt under mikroskop ved å telle antallet av fibrillene pr. 0,276 mm fiberlengde, og angitt ved en fibrilleringsverdi fra 0 (ingen fibriller) til 6 (sterk fibrillering).

Bestemmelse av våtslitasjeverdien:

Tyve 40 mm lange fibre legges over en 1 cm tykk metallvalse og belastes med en forspenningsvekt som er avhengig av fibrenes titer. Valsen er overtrukket med en strømpe av visko-sefilamentgarn og fuktes kontinuerlig. Under målingen dreies valsen med en hastighet på 500 omdr./min. og beveges samtidig på tvers av fiberaksen frem og tilbake, hvorved det utføres en pendelbevegelse på ca. 1 cm.

Antallet omdreininger måles inntil fibrene er slitt gjennom. Som måleverdi tas middelerdien av slitasjesyklusene av 20 fibre. Jo høyere omdreiningstallet er inntil fibrene er gjennomslitt, jo bedre er fibrenes fibrilleringsegenskaper.

Eksempel 1:

Et farget strikket materiale av oppløsningsmiddelspunnede fibre ble i et badforhold på 1:30 brakt i kontakt med en vandig oppløsning som inneholder 20 g/l natriumsalt fra 2,4-diklor-6-hydroksy 1.3.5-triazinet, 20 g/l NaOH og 1 g/l "Leonil SR" (fuktemiddel, produsent: firma Hoechst). Opp-løsningen hadde en pH-verdi på 13. Det strikkede materiale ble impregnert med oppløsningen i 5 minutter, den over-skytende oppløsning ble presset ut med en Foulard ved 1 atm og varmebehandlet ved 100°C med vanndamp. Deretter ble det strikkede materiale igjen vasket med 2 % eddiksyre og deretter tørket.

Av det strikkede materiale ble enkelte fibre preparert og underkastet en våtslitasjeprøve etter den ovenfor nevnte forskrift. Middelerdien fra prøvene utgjorde 470 omdreininger. Dette tilsvarer en reduksjon av fibrilleringstilbøyeligheten på ca. 75 % i forhold til en ubehandlet fiber.

Eksempel 2:

Et ufarget strikket materiale av oppløsningsmiddelspunnede fibre ble behandlet slik som beskrevet i eksempel 1, og

underkastet en våtslitasjeprøve. Middelveidien fra prøvene utgjorde 620 omdreininger.

Eksempel 3:

Aldri tørkede, oppløsningsmiddelspunnede cellulosefibre med en titer på 3,3 dtex fremstilt etter fremgangsmåten ifølge PCT-WO 93/19230, ble ved et badforhold på 1:25 impregnert med en oppløsning av 30 g/l natriumsalt fra 2,4-diklor-6-hydroksy 1.3.5-triazinet, 20 g/l NaOH og 30 g/l Na₂SO₄ i 5 minutter ved romtemperatur. Oppløsningen hadde en pH-verdi på 13. Deretter ble fibrene varmebehandlet med vanndamp i 10 minutter ved 110°C, vasket og tørket. På fibrene ble fillibreringsgraden målt etter de ovenfor angitte forskrifter. etter 3 timer rysting viste fibrene i gjennomsnitt 9 fibriller pr. 0,276 mm og en fibrilleringsverdi på 2,75. Derimot viste fibre som ikke var behandlet med tekstilhjelpemiddelet etter 3 timers rysting i gjennomsnitt 12 fibriller pr. 0,276 mm og en fibrilleringsverdi på 4. etter 9 timers rysting i restapparatet viste en analog virkning.

I slitasjepróven viste de behandlede fibre en middelveid på 125 omdreininger, mens ubehandlede fibre hadde en middelveid på 13 omdreininger.

Eksempel 4:

Aldri tørkede, oppløsningsmiddelspunnede fibre med en titer på 1,3 dtex fremstilt etter fremgangsmåten ifølge PCT-WO 93/19230, ble i et badforhold på 1:10 impregnert med en oppløsning som inneholder 30 g/l 1 natriumsalt fra 2,4-diklor-6-hydroksy 1.3.5-triazinet og 16 g/l NaOH (pH-verdi av oppløsningen: 13) i 2 minutter ved 20°C. Deretter ble fibrene varmebehandlet med vanndamp ved 110°C i 1 minutt, vasket og tørket. Våtslitasjepróvene ble foretatt på fibre. Middelveidien av våtslitasjepróven utgjorde 702 omdreininger.

Eksempel 5 (tobadig fremgangsmåte):

Aldri tørkede, oppløsningsmiddelspunnede fibre med en titer på 1.3 dtex ble impregnert med en vandig oppløsning inneholdende 30 g/l 1 natriumsalt fra 2,4-diklor-6-hydroxy 1.3.5-triazinet ved et badforhold på 2 minutter ved 20°C. Den vandige oppløsning hadde en pH-verdi på ca 8. etter impregneringen ble fibrene presset ut, kontaktet med en vandig oppløsning inneholdende 16 g/l NaOH (pH-verdi ca. 13), presset ut, varmebehandlet med vanndamp i 2 minutter ved 110°C, vasket og tørket.

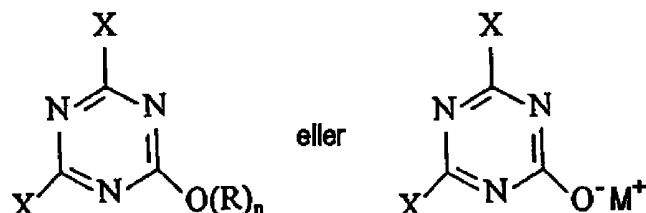
Våtslitasjeprøven av således behandlede fibre resulterte i en verdi på 270 omdreininger. Dette tilsvarer en reduksjon av fibrilleringstilbøyeligheten på ca. 50 % i forhold til en ubehandlet fiber.

Eksempel 6:

Remisjonen hos UV-strålingen ble målt på oppløsningsmiddelspunnede fibre behandlet ifølge eksempel 3 hhv. eksempel 4. I alle tilfelle viste det seg en tydelig reduksjon av remisjonsverdien sammenlignet med ubehandlede oppløsningsmiddelspunnede fibre. Størrelsesorden av den ikke lenger remitterende og således absorberte andel av UV-stråling utgjør ca. 40 %.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved behandling av celluloseformlegemer bestående av en oppløsning av cellulose i et vandig tertiært aminoksid, spesielt fibre, idet formlegemene bringes i kontakt med en vandig oppløsning av et tekstilhjelpemiddel som bærer to reaktive grupper i alkalisk miljø, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som tekstilhjelpemiddel anvendes en forbindelse med formel



idet X er halogen, R=H eller en ionisk rest og n=1, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en forbindelse hvor n=1 og R er en anionisk rest, hhv. saltet fra denne forbindelse, fortrinnsvis et metallsalt.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at celluloseformlegemene aldri er tørkede fibre.

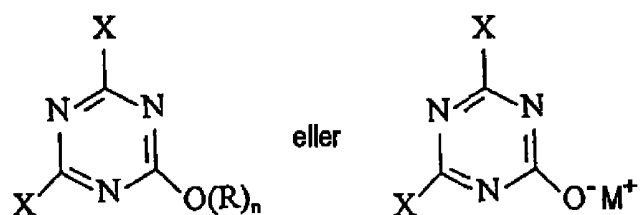
4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien av den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet ved å bringes i kontakt med formlegemene er 12 til 14.

5. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien av den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet ved å bringes i

kontakt med formlegemene ligger mellom 7 og 9, fortrinnsvis mellom 8 og 9, idet det skjer en reaksjon av den første aktive gruppe av tekstilhjelpemiddelet med cellulose, at formlegemene deretter presses ut og bringes i kontakt med en alkalisk vandig oppløsning med en pH-verdi på 11 til 14, idet reaksjonen av den andre reaktive gruppe av tekstilhjelpemiddelet med cellulosen finner sted.

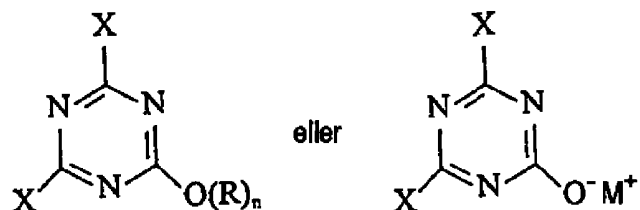
6. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at formlegemene utsettes for en varmebehandling under eller etter å bringes i kontakt med den vandige oppløsning av tekstilhjelpemiddelet.

7. Anvendelse av en forbindelse med formel



idet X er halogen, R=H eller en ionisk rest og n=1, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation, for reduksjon av fibrilleringstendensen av oppløsningsmiddelspunnede cellulosefibere.

8. Anvendelse av en forbindelse med formel



idet H er halogen, R=H eller en ionisk rest og $n=1$, M er en saltrest, fortrinnsvis en metallsaltrest slik som et natrium-, kalium-, eller litiumkation, for å øke UV-absorpsjonen av oppløsningsmiddelspunnede cellulosefibere.