

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 902 852 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(21) Anmeldenummer: **97927053.5**

(22) Anmeldetag: **27.05.1997**

(51) Int Cl.7: **D01F 2/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/02742

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/46745 (11.12.1997 Gazette 1997/53)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES CELLULOSISCHEN GARNS

METHOD OF PRODUCING A CELLULOSIC YARN

PROCEDE DE PRODUCTION D'UN FIL CELLULOIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL

• RAIDT, Peter
D-63785 Obernburg (DE)

(30) Priorität: **30.05.1996 DE 19621602**

(74) Vertreter: Fett, Günter et al
**Acordis AG
Kasinostrasse 19 - 21
42103 Wuppertal (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-92/14871 **WO-A-95/24524**
WO-A-95/28516

(73) Patentinhaber: **Akzo Nobel N.V.
6824 BM Arnhem (NL)**

(72) Erfinder:
• HASHEMZADEH, Abdulmajid
D-84508 Burgkirchen (DE)

EP 0 902 852 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellullosischen Garns durch Verspinnen einer ggf. noch Wasser und ggf. einen Stabilisator enthaltenden Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid zu Fasern oder Filamenten, Fällen, Waschen und Trocknen.

[0002] Die WO95/24524 offenbart ein Verfahren, um die Farbeigenschaften von Geweben aus sog. Lyocell-Garnen zu verbessern. Lyocell-Garne sind Lösungsmittel-gesponnene Cellulosegarne, die durch Verspinnen einer Lösung von Cellulose in einem organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Bei dem Lösungsmittel handelt es sich im wesentlichen um ein wässriges tertiäres Aminoxid, beispielsweise N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Gemäß der WO95/24524 werden Gewebe aus den genannten Cellulosegarnen einer Mercerisierung unterzogen, d.h. mit einer alkalischen Lösung behandelt. Diese Mercerisierung entspricht im Prinzip der, die für Baumwollgewebe üblich ist, und es wird dazu bevorzugt eine wässrige NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 10 bis 30 Gew.% bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (beispielsweise bis zu 35°C) eingesetzt. Anschließend erfolgt ggf. eine Wäsche des Gewebe mit Wasser. Zur Neutralisation der Lauge wird das Gewebe mit einer verdünnten wässrigen Säure behandelt und mehrmals gewaschen, um die Säure zu entfernen, und anschließend getrocknet. Gemäß den Beispielen der WO95/24524, in denen wässrige NaOH-Lösungen mit Konzentration von 14 Gew.%, bzw. 25 Gew.% eingesetzt wurden, erfolgte die Behandlung von Geweben aus Lyocell-Garnen bei Raumtemperatur über den Zeitraum von 45 Sekunden. Damit wurden Gewebe erhalten, die nach dem Färben einen tieferen Farbton aufwiesen als nicht-mercerisierte Gewebe. Obwohl das Erscheinungsbild der mercerisierten Gewebe nach fünfmaligem Waschen besser war als das von nichtmercerisierten Geweben und die Garne der mercerisierten Gewebe kürzere Fibrillen aufwiesen als nicht-mercerisierte Gewebe, hat es sich gezeigt, daß diese am Gewebe, d.h. an zuvor bereits getrockneten Garnen vorgenommene Mercerisierung u.a. zu einer Verschlechterung der textilen Daten, insbesondere der Festigkeit führt.

[0003] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von cellullosischen Garnen durch Verspinnen einer ggf. noch Wasser und ggf. einen Stabilisator enthaltenden Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid zu Fasern oder Filamenten, Fällen, Waschen und Trocknen zur Verfügung zu stellen, mit dem die oben beschriebenen Nachteile zumindest verringert werden.

[0004] Diese Aufgabe wird bei dem genannten Verfahren dadurch gelöst, daß die Garne vor dem Trocknen mit einer wässrigen alkalischen Lösung über einen Zeitraum kürzer als 20 Sekunden Eintauchzeit behandelt werden.

[0005] Wie nachfolgend noch weiter ausgeführt, läßt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren einerseits wirkungsvoll die Fibrillisation von Lyocell-Garnen verringern. Darüber hinaus ist das Verfahren zeitsparend und kostengünstig, da es direkt in den Herstellungsprozeß der Garne selbst integriert werden kann, und somit keine separate Behandlungsstufe für die daraus hergestellten textilen Flächengebilde erforderlich ist.

[0006] Durch die Behandlung des Garnes mit der wässrigen alkalischen Lösung nimmt der Weißheitsgrad des Garnes zu. Dies hat den Vorteil, daß eine nachträgliche Bleichung der Garne nicht mehr erforderlich ist, wenn diese beispielsweise zur Herstellung sogenannter "Weißer Ware" eingesetzt werden sollen oder in sehr hellen Farbtönen eingefärbt werden sollen.

[0007] Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung über einen Zeitraum von 1 bis 15 Sekunden, besonders bevorzugt 1 bis 10 Sekunden, insbesondere 2 bis 6 Sekunden. Bevorzugt wird eine wässrige NaOH- oder KOH-Lösung eingesetzt. Die Konzentration an Alkali in der wässrigen alkalischen Lösung sollte zwischen 0,5 und 20 Gew.%, bevorzugt zwischen 10 und 14 Gew.%, betragen. Die wässrige alkalische Lösung kann weitere anorganische oder organische Hilfsmittel, wie insbesondere Emulgatoren, Salze, Glycerin oder dgl. enthalten. Durch den Zusatz derartiger oberflächenaktiver Substanzen wird in vorteilhafterweise die Benetzung des Garns und somit auch der Filamente bzw. Fasern mit der wässrigen alkalischen Lösung beschleunigt. Darüberhinaus wird durch die Zugabe von Salzen, wie beispielsweise Kochsalz, oder von Glycerin eine Schädigung der Garnoberfläche durch die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung verringert.

[0008] Als Behandlungstemperatur hat sich ein Bereich von 0 bis 60°C als günstig erwiesen, wobei 20 bis 60°C, insbesondere 40 bis 60°C bevorzugt werden.

[0009] Neben Einhaltung der erfindungsgemäßen, kurzen Behandlungsdauer, ist es wesentlich, daß die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung an Garnen erfolgt, die zuvor noch nicht getrocknet wurden. Bevorzugt erfolgt die Behandlung daher nach dem Waschen des Garnes. Die Durchführung der Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung vor dem Waschen, d.h. nach dem Fällen, ist zwar auch möglich, erschwert aber die Rückgewinnung des tertiären Aminoids aus dem Waschwasser, da beim nachfolgenden Waschen das tertiäre Aminoxid und die alkalische Lösung in das Waschwasser gelangen.

[0010] Nach der Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung sollte das Garn in einer wässrigen sauren Lösung, wie beispielsweise einer Essigsäure-Lösung, neutralisiert werden, erneut gewaschen und anschließend getrocknet werden.

[0011] Als Lösungsmittel für die Cellulose wird als tertiäres Aminoxid vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) eingesetzt und ggf. enthält die Celluloselösung Gallussäurepropylester als Stabilisator.

[0012] Röntgenweitwinkelstreuungs-Messungen mit einem Diffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH (45 kV, 40 mA, Cu K μ) und einem positionsempfindlichen Detektor derselben Firma, wobei die untersuchten Garne parallel auf Rähmchen gewickelt wurden und in Transmission gemessen wurde, ergaben, daß sich bei cellulischen Garnen, die durch Verspinnen einer wasserhaltigen Lösung von Cellulose in NNMO hergestellt wurden, und die nicht mit einer wässrigen alkalischen Lösung behandelt wurden, die Äquatorreflexe der (1-10)- und (020)-Peaks zu einem Gesamtpeak ohne separat erkennbare Maxima für die einzelnen kristallographischen Richtungen überlagern.

[0013] Eine Behandlung mit wässriger alkalischer Lösung von noch nicht getrockneten Garnen (d.h. erfundungsgemäßen Garnen) und von vorab bereits getrockneten Garnen bewirkt eine Separation dieser Peakmaxima.

[0014] Hauptursache für diesen Effekt ist die Zunahme der Kristallitgröße $L_{(1-10)}$. Insbesondere diese Kristalldimension wird durch eine Behandlung mit einer wässriger alkalischen Lösung beeinflußt. Für nicht mit der wässriger alkalischen Lösung behandelte Garne weist $L_{(1-10)}$ Werte im Bereich von 3 bis 4 nm auf. Durch Behandlung der Garne mit wässriger alkalischer Lösung resultiert eine Zunahme von $L_{(1-10)}$ um 50%.

[0015] Es wurde festgestellt, daß der Einfluß der Behandlung mit wässriger alkalischer Lösung auf die mittels Röntgenweitwinkelstreuung zugänglichen Strukturparameter für erfundungsgemäße Garne und für vorab getrocknete Garne, die anschließend mit der wässriger alkalischen Lösung behandelt wurden, praktisch gleich ist. Um so überraschender ist es daher, daß die erfundungsgemäßen Garne gegenüber getrockneten Garne, die anschließend mit wässriger alkalischer Lösung nachbehandelt wurden, eine geringere Fibrillierungsneigung und keine Abnahme der Festigkeit aufweisen.

Naßscheuertestapparatur

[0016] Zur Messung der Fibrillierungsneigung der cellulischen Garne dient die in der Figur schematisch dargestellte Naßscheuertestapparatur. Die Naßscheuertestapparatur besteht im wesentlichen aus den mit den Bezugsziffern 1 bis 6 bezeichneten Elementen, die im folgenden näher beschrieben werden. Das Garn 2 wird in einem PVC-Block 1 fixiert. Die Scheuerbelastung wird dadurch erzeugt, daß das Garn 2 über einen rotierenden Glasstab 5 mit 6 mm Durchmesser geführt wird, am dem ein Keramikstab 4 mit 2,5 mm Durchmesser befestigt ist. Der Glasstab 5 ist in einem Abstand von 80 mm zu dem PVC-Block 1 angeordnet. Der Glasstab 5 und mit ihm der Keramikstab 4 rotieren mit einer Geschwindigkeit von 25 Umdrehungen pro Minute. Durch Betropfen mit Wasser 3 wird das durch ein Gewicht 6 von 3 g gestraffte Garn 2 naß gehalten. Der Abstand des Gewichts 6 zum Glasstab 5 beträgt 60 mm. Der Naßscheuertest wurde bei den nachfolgenden Beispielen über eine bzw. zwei Minuten durchgeführt. Die mit der Apparatur erzeugte definierte und reproduzierbare Fibrillierung wurde auf einer Skala mit den Noten 1 bis 6 durch mikroskopische Auswertung des gescheuerten Garnbereichs bewertet.

[0017] Zur Beurteilung der durch das Scheuern erzeugten Fibrillierung ist es zweckmäßig, die Begriffe primäre und sekundäre Fibrillierung einzuführen:

[0018] Primäre Fibrillierung bedeutet, daß nur an der Faseroberfläche Fibrillen beobachtet werden.

[0019] Sekundäre Fibrillierung bedeutet, daß die Fibrillen auch in den tieferen Schichten der Filamente beobachtet werden. Je stärker die Sekundärfibrillierung fortschreitet, desto länger und dicker werden die Fibrillen.

[0020] Mit den eben beschriebenen Begriffen wurde eine Notenskala von 1 bis 6 definiert. Dabei bedeutet die

- Note 1 keinerlei Fibrillen
- Note 2 schwache Primärfibrillierung
- Note 3 starke Primärfibrillierung
- Note 4 schwache Sekundärfibrillierung
- Note 5 starke Sekundärfibrillierung
- Note 6 die Schädigung der gesamten Faseroberfläche durch Primär- und Sekundärfibrillierung, wie sie an unbehandelten Garnen beobachtet wird.

[0021] Für jedes der nachfolgenden Beispiele wurde der Naßscheuertest jeweils fünfmal durchgeführt und eine mittlere Note berechnet.

Beispiele

[0022] Für die nachfolgend angeführten Beispiele wurden jeweils 50 Fasern bzw. Filamente aus einer Lösung von Cellulose in NMNO und Wasser ersponnen. Nach Durchlaufen eines Luftspalts erfolgte die Fällung in einem Wasserbad. Die Filamente wurden zu einem Garn (75 dtex, f 50) zusammengefaßt und gewaschen. Die Behandlung der Garne mit wässriger alkalischer Lösung erfolgte in einem Bad mit NaOH-Lösung. In den nachfolgenden Tabellen sind die weiteren Versuchsbedingungen, wie der Zustand der Garne - getrocknet (getr.) bzw. nicht getrocknet (n. getr.) -, Konzentration C der alkalischen Lösung in Gew.%, Temperatur T des Bades in °C und Verweilzeit t im Bad in s ange-

geben. Das Fibrillationsverhalten der Proben wurde - wie oben beschrieben - getestet und beurteilt. Für die Bestimmung der Fibrillisation wurden Naßscheuertests jeweils über 1 und 2 min. durchgeführt. In den Tabellen sind jeweils die mittleren Fibrillationsnoten (Note) von fünf Meßreihen angegeben.

5 Beispiel 1

[0023] In Versuch 1 wurde ein getrocknetes Garn dem Naßscheuertest ausgesetzt, das keiner Behandlung mit wässriger NaOH unterworfen wurde. Dieses Garn zeigte nach Durchführung des Tests über 1 min. die mittlere Fibrillationsnote 5 und nach Durchführung des Tests über 2 min. die Note 6. Bereits getrocknete Garne (Versuche 2 bis 6) und noch nicht getrocknete, sogenannte initialfeuchte Garne (Versuche 7 bis 11) wurden in ein Bad mit wässriger NaOH eingetaucht und anschließend in einem Bad mit 60%iger Essigsäure neutralisiert, gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

15	Vers. Nr.	Zustand	C/Gew.%	T/°C	t/s	Note	
						1 min.	2 min.
20	1	getr.	unbeh.	-	-	5	6
	2	getr.	12,0	60	2	5	6
	3	getr.	12,0	60	5	5	6
	4	getr.	12,0	60	10	4	5
	5	getr.	12,0	60	30	3	6
	6	getr.	12,0	60	600	2	4
25	7	n. getr.	12,0	60	2	3	5
	8	n. getr.	12,0	60	5	2	3
	9	n. getr.	12,0	60	10	2	3
	10	n. getr.	12,0	60	30	2	3
	11	n. getr.	12,0	60	600	2	3

[0024] Die Daten der Tabelle 1 zeigen, daß sich das Fibrillierungsverhalten bereits getrockneter Garne, die in ein Bad mit 12%iger NaOH-Lösung mit einer Temperatur von 60°C getaucht wurden, bei Behandlungszeiten von 2 bzw. 5 s gegenüber einem un behandelten Garn (Versuch 1, Tabelle 1) nicht verbessert. Initialfeuchte Garne zeigen dagegen bei gleichen Bedingungen bereits nach einer Verweildauer von 2 s im Bad eine deutliche Reduzierung der Fibrillierung. Bei vorab getrockneten Garnen läßt sich bei längeren Verweilzeiten (ab etwa 30 s) zwar auch eine Verbesserung der Fibrillierung erreichen, allerdings nicht in dem Maße, wie sie bei initialfeuchten Garnen bei einer Behandlung bei erfindungsgemäß kurzer Behandlungszeit erreicht wird.

40 Beispiel 2

[0025] Um den Gewichtsverlust der Garne durch die Löslichkeit der Cellulose in der wässrigen alkalischen Lösung aufgrund der Behandlung zu bestimmen, wurden getrocknete Garne mit NaOH-Lösung behandelt und mit Essigsäure neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 65°C unter Vakuum getrocknet. Der Gewichtsverlust der Garne wurde durch Wiegen vor und nach der Behandlung bestimmt. Da das un behandelte Garn vor der Behandlung eine gewisse Feuchtigkeit enthielt, wurde es den gleichen Trocknungsbedingungen unterzogen wie die behandelten Garne. Der Gewichtsverlust des un behandelten Garns durch den Feuchtigkeitsverlust betrug 4,6 Gew.%. Dieser Feuchtigkeitsverlust wurde bei der Bestimmung des Gesamtgewichtsverlust der mit NaOH-Lösung behandelten Garne berücksichtigt. Die jeweiligen Behandlungsbedingungen und der auf die Behandlung mit der NaOH-Lösung zurückzuführende Gewichtsverlust sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

55	Vers. Nr.	C/Gew.%	T/°C	t/s	Gewichtsverlust/Gew.%
	1	7,0	22	5	-0,5
	2	7,0	22	10	-0,9
	3	7,0	22	40	-3,9

Tabelle 2: (fortgesetzt)

	Vers. Nr.	C/Gew.%	T/°C	t/s	Gewichtsverlust/Gew.%
5	4	7,0	22	60	-4,2
	5	7,0	60	5	-0,4
	6	7,0	60	10	-1,0
	7	7,0	60	40	-1,9
	8	7,0	60	60	-2,4
10	9	9,0	22	2	-1,1
	10	9,0	22	5	-2,5
	11	9,0	22	10	-3,6
	12	9,0	22	40	-7,6
	13	9,0	22	60	-8,6
15	14	9,0	60	5	-1,4
	15	9,0	60	10	-2,4
	16	9,0	60	40	-2,7
	17	9,0	60	60	-2,9
	18	11,0	22	5	-1,8
20	19	11,0	22	10	-2,8
	20	11,0	22	40	-4,4
	21	11,0	22	60	-4,5
	22	11,0	60	5	-1,2
	23	11,0	60	10	-2,3
25	24	11,0	60	40	-3,4
	25	11,0	60	60	-3,5
	26	12,0	22	2	-0,6
	27	12,0	22	5	-1,0
	28	12,0	22	10	-2,0
30	29	12,0	22	40	-2,8
	30	12,0	22	60	-3,2
	31	12,0	60	5	-0,4
	32	12,0	60	10	-1,6
	33	12,0	60	40	-2,6
35	34	12,0	60	60	-2,6

[0026] Die Versuche gemäß Tabelle 2 zeigen, daß der Gewichtsverlust durch die Löslichkeit der Cellulose in der NaOH-Lösung bei höherer Temperatur (60°C) geringer ist als bei niedrigerer Temperatur (22°C) und mit zunehmender Behandlungsdauer ansteigt. Der Gewichtsverlust ist ebenfalls von der NaOH-Konzentration abhängig. Im Rahmen der in Tabelle 2 aufgeführten Versuche resultierte der höchste Gewichtsverlust in Höhe von - 8,6 Gew.% bei einer Konzentration von 9 Gew.%, einer Temperatur von 22°C und einer Behandlungszeit von 60 s (Versuch Nr. 13, Tabelle 2).

[0027] Ein hoher Gewichtsverlust ist in wirtschaftlicher Hinsicht nachteilig und erschwert zudem in starkem Maße die Rückgewinnung der alkalischen Lösung, wenn diese nach Reinigung wiederum in dem Verfahren eingesetzt werden soll. Die gelöste Cellulose konzentriert sich mit der Zeit in der wässrigen alkalischen Lösung auf. Das Abtrennen gelöster Cellulose aus der wässrigen alkalischen Lösung ist als solches bereits schwierig. Ein Abtrennen der gelösten Cellulose, beispielsweise über Abzentrifugieren oder Filtration, ist aber auf jeden Fall mit höheren Kosten und mit Verlusten an alkalischer Lösung verbunden, so daß möglichst geringe Gewichtsverluste angestrebt werden sollten, um somit möglichst wenig Cellulose in der wässrigen alkalischen Lösung zu lösen.

[0028] Darüberhinaus beeinträchtigt der Gewichtsverlust auch die Garneigenschaften und führt zu Filament- oder Faserbrüchen und Flusenbildung, was wiederum die Verarbeitbarkeit der Garne negativ beeinflußt und zu Qualitätsminderung führt.

[0029] Auch initialfeuchte Garne sollten bei einer Behandlung mit NaOH-Lösung einen Gewichtsverlust erfahren. Es wird aber deutlich, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit kurzen Behandlungszeiten, der Gewichtsverlust der Garne erheblich geringer ist als bei Behandlungen über Zeiträume von 40 oder 60 s, und gleichzeitig sogar wesentlich bessere Fibrillierungsnoten erreicht werden als bei der Behandlung getrockneter Fasern.

Beispiel 3

[0030] Eine Reihe nicht getrockneter Garne wurde für 10 s in NaOH-Lösung eingetaucht und danach mit 60%iger Essigsäure neutralisiert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die NaOH-Konzentrationen, die Behandlungstemperatur und das Fibrillationsverhalten der behandelten Proben sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:

Vers. Nr.	Zustand	C/Gew.%	T/°C	t/s	Note	
					1 min.	2 min.
1	n. getr.	0,5	22	10	3	6
2	n. getr.	0,5	60	10	4	6
3	n. getr.	1,0	22	10	3	6
4	n. getr.	1,0	60	10	4	6
5	n. getr.	3,0	22	10	3	6
6	n. getr.	3,0	60	10	2	5
7	n. getr.	5,0	22	10	2	6
8	n. getr.	5,0	60	10	2	5
9	n. getr.	7,0	22	10	2	5
10	n. getr.	7,0	60	10	2	4
11	n. getr.	10,0	22	10	2	4
12	n. getr.	10,0	60	10	2	3
13	n. getr.	12,0	22	10	2	3
14	n. getr.	12,0	60	10	2	3
15	n. getr.	15,0	22	10	2	4
16	n. getr.	15,0	60	10	2	4
17	n. getr.	20,0	22	10	3	5
18	n. getr.	20,0	60	10	2	5

[0031] Die Versuche gemäß Tabelle 3 zeigen, daß bereits bei niedriger NaOH-Konzentration an initialfeuchten Garne eine Verbesserung der Fibrillation erreicht wird. Bei einer Behandlungsdauer von 10 s resultieren allerdings die besten Fibrillierungsnoten bei Konzentrationen im Bereich 10 bis etwa 15 Gew.%. Bei einer Konzentration von 20 Gew. % ist die Fibrillierungsnote, insbesondere die, die aus dem Naßscheuertest über 2 min. resultierte, wieder schlechter, so daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung Konzentrationen im Bereich von 10 bis 14 Gew.% bevorzugt werden.

Beispiel 4

[0032] Während bei den Beispielen 1 bis 3 die Garne in ein Bad mit wässriger NaOH für eine bestimmte Zeit eingetaucht und damit spannungsfrei der Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung unterworfen wurden, wurden in Beispiel 4 jeweils getrocknete Garne (Versuchs Nr. 1 bis 4) und zuvor noch nicht getrocknete Garne (Versuchs Nr. 5 bis 13) kontinuierlich durch ein Bad mit wässriger NaOH hindurchgezogen. Im Unterschied zu den Beispielen 1 bis 3 erfolgte gemäß Beispiel 4 die Behandlung somit nicht spannungsfrei, sondern so, daß das Garn unter einer Zugspannung in der Größenordnung von 2 bis 10 cN stand. Die Zugspannung sollte jedoch 10 cN möglichst nicht überschreiten, da ansonsten eine Streckung des Garns erfolgen könnte, die wiederum den gewünschten Effekt der Verringerung der Fibrillation reduzieren würde.

[0033] Diese Behandlungsmethode ist besonders günstig, da sie die Integration der erfindungsgemäßen Garnbehandlung direkt in den Herstellungsprozeß gestattet, d.h. die Garne werden nach dem Fällen kontinuierlich im Prozeß durch das NaOH-Bad mit nachfolgenden Bädern zur Neutralisation und zum Waschen geleitet und letztlich getrocknet und aufgewickelt. Zur Durchführung der Vergleichsversuche 1 bis 4 wurden Garne nach dem üblichen Verfahren, d. h. Fällen, Waschen, Trocknen und Aufwickeln, hergestellt und dann von der Spule durch das NaOH-Bad hindurchgezogen. Sowohl für die initialfeuchten als auch für die getrockneten Garne betrug die Verweilzeit im Bad 4 s. Die Neutralisation erfolgte in einem Bad mit 60%iger Essigsäure. Anschließend wurden die Garne gewaschen und bei 180°C getrocknet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4:

5	Vers. Nr.	Zustand	C/Gew.%	T/°C	t/s	Note	
						1 min.	2 min.
10	1	getr.	10,0	22	4	6	-
10	2	getr.	10,0	60	4	6	-
10	3	getr.	12,0	22	4	6	-
10	4	getr.	12,0	60	4	6	-
15	5	n. getr.	10,0	22	4	2	4
15	6	n. getr.	10,0	40	4	1	3
15	7	n. getr.	10,0	60	4	2	3
15	8	n. getr.	11,0	22	4	2	3
15	9	n. getr.	11,0	40	4	3	4
15	10	n. getr.	11,0	60	4	3	4
20	11	n. getr.	12,0	22	4	3	4
20	12	n. getr.	12,0	40	4	3	4
20	13	n. getr.	12,0	60	4	3	4

[0034] Die in Tabelle 4 dargestellten Versuche belegen, daß auch bei diesem kontinuierlichen Verfahren mit der erfindungsgemäßen Behandlung nicht getrockneter Garne eine Verringerung der Fibrillisation erreicht wird. Bei einer Behandlung zuvor bereits getrockneter Garne konnte keine Verbesserung erreicht werden, und unabhängig von der Konzentration und der Behandlungstemperatur resultierte stets die Fibrillierungsnote 6.

[0035] In den Tabellen 5 und 6 sind Textildaten erfindungsgemäß hergestellter Garne (Tabelle 5) und von Vergleichsgarnen (Tabelle 6) dargestellt. Die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung erfolgte, wie unter Beispiel 4 beschrieben, kontinuierlich.

Tabelle 5:

Vers. Nr.	C/Gew.%	T/°C	t/s	Dehnung %	Festigkeit cN/tex	Modul 5% cN/tex
35	1	-	22	4	8,0	35
35	2	7,0	22	4	9,0	37
35	3	7,0	60	4	7,5	33
35	4	10,0	22	4	7,3	34
35	5	10,0	60	4	6,7	33
40	6	12,0	22	4	7,7	35
40	7	12,0	60	4	7,8	36

[0036] Als Vergleichsbeispiel ist unter Versuch Nr. 1 in Tabelle 5 ein Garn angeführt, das anstatt durch ein Bad mit wässriger NaOH durch ein Wasserbad der Temperatur 22°C geführt wurde. Anhand der Versuche 2 bis 7 wird deutlich, daß die textilen Daten der erfindungsgemäß hergestellten Garne keine nennenswerten Veränderungen zeigen. Insbesondere wird die Festigkeit durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht herabgesetzt.

Tabelle 6:

Vers. Nr.	C/Gew.%	T/°C	t/s	Dehnung %	Festigkeit cN/tex	Modul 5% cN/tex
50	1	-	22	4	5,8	34
50	2	10,0	22	4	5,6	30
50	3	10,0	60	4	6,3	31
50	4	12,0	22	4	5,8	31
55	5	12,0	60	4	5,9	29

[0037] Beim Vergleichsbeispiel 1 der Tabelle 6 wurden vorab bereits, getrocknete Garne durch ein Wasserbad der Temperatur 22°C geleitet. Anhand der Versuche 2 bis 5 der Tabelle 6 wird deutlich, daß die Behandlung mit wässriger

NaOH von getrockneten Garnen zu geringerer Festigkeit und zu einem geringeren Modul bei 5% Dehnung führt. Die erfindungsgemäß hergestellten Garne (Tabelle 5) zeichnen sich somit nicht nur durch eine geringere Fibrillierung, sondern auch durch nahezu unveränderte Textildaten aus.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Garns durch Verspinnen einer ggf. noch Wasser und ggf. einen Stabilisator enthaltenden Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid zu Fasern oder Filamenten, Fällen, Waschen und Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß die Garne vor dem Trocknen mit einer wässrigen alkalischen Lösung über einen Zeitraum kürzer als 20 Sekunden Eintauchzeit behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung über einen Zeitraum von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Sekunden erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wässrige alkalische Lösung eine NaOH- oder KOH-Lösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Alkali in der wässrigen alkalischen Lösung zwischen 0,5 und 20 Gew.%, bevorzugt zwischen 10 und 14 Gew.%, beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige alkalische Lösung weitere anorganische oder organische Hilfsmittel enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmittel Emulgatoren, Salze oder Glycerin eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei einer Temperatur von 0 bis 60 °C, bevorzugt 20 bis 60 °C durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung nach dem Waschen der Garne erfolgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Garne nach der Behandlung mit der wässrigen alkalischen Lösung in einer wässrigen sauren Lösung neutralisiert werden, gewaschen und anschließend getrocknet werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.

40

Claims

1. Process for manufacturing a cellulosic yarn by spinning a solution of cellulose in a tertiary amine oxide, the solution possibly containing water and/or a stabilizer, to form fibers or filaments, coagulating, washing, and drying, characterized in that prior to drying the yarns are treated with an aqueous alkaline solution for a period less than 20 seconds immersing time.
2. Process in accordance with Claim 1, characterized in that the treatment with the aqueous alkaline solution is conducted for a period of 1 to 10, preferably 2 to 6 seconds.
3. Process in accordance with Claim 1 or 2, characterized in that a NaOH or KOH solution is employed as the aqueous alkaline solution.
4. Process in accordance with Claim 1, 2, or 3, characterized in that the concentration of alkali in the aqueous alkaline solution is between 0.5 and 20% by weight, preferably between 10 and 14% by weight.
5. Process in accordance with one or more of Claims 1 to 4, characterized in that the aqueous alkaline solution

contains additional inorganic or organic auxiliaries.

6. Process in accordance with Claim 5, characterized in that emulsifiers, salts, or glycerin are employed as auxiliaries.
- 5 7. Process in accordance with one or more of Claims 1 to 6, characterized in that the treatment is conducted at a temperature of 0 to 60°C, preferably 20 to 60°C.
- 10 8. Process in accordance with one or more of Claims 1 to 7, characterized in that the treatment with the aqueous alkaline solutions is carried out after the washing of the yarns.
- 15 9. Process in accordance with one or more of Claims 1 to 8, characterized in that the yarns after treatment with an aqueous alkaline solution are neutralized in an aqueous acidic solution, washed, and subsequently dried.
10. Process in accordance with one or more of Claims 1 to 9, characterized in that N-methylmorpholine-N-oxide is employed as the tertiary amine oxide.

Revendications

- 20 1. Procédé de fabrication de fils cellulosiques par filage d'une solution de cellulose dans un oxyde d'amine tertiaire contenant éventuellement encore de l'eau et éventuellement un agent stabilisant, donnant des fibres ou filaments, coagulation, lavage et séchage de ceux-ci, caractérisé par le fait que l'on traite les fils, avant de les sécher, pendant une durée d'immersion inférieure à 20 secondes avec une solution aqueuse alcaline.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement avec la solution aqueuse alcaline dure de 1 à 10 secondes, de préférence de 2 à 6 secondes.
- 30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on utilise comme solution aqueuse alcaline une solution de NaOH ou de KOH.
- 35 4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé par le fait que la concentration de la solution aqueuse en alcali est comprise entre 0,5 et 20 % en poids, de préférence entre 10 et 14 % en poids.
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la solution aqueuse alcaline contient d'autres adjuvants inorganiques ou organiques.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on utilise comme adjuvants des agents émulsionnateurs, des sels ou du glycérin.
- 40 7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le traitement est réalisé à une température comprise entre 0 et 60 °C, de préférence entre 20 et 60 °C.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le traitement avec la solution aqueuse alcaline est réalisé après le lavage des fils.
- 45 9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les fils sont neutralisés, après traitement avec la solution aqueuse alcaline, dans une solution aqueuse acide, et sont ensuite lavés puis séchés.
- 50 10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme oxyde d'amine tertiaire le N-oxyde de la N-méthylmorpholine.

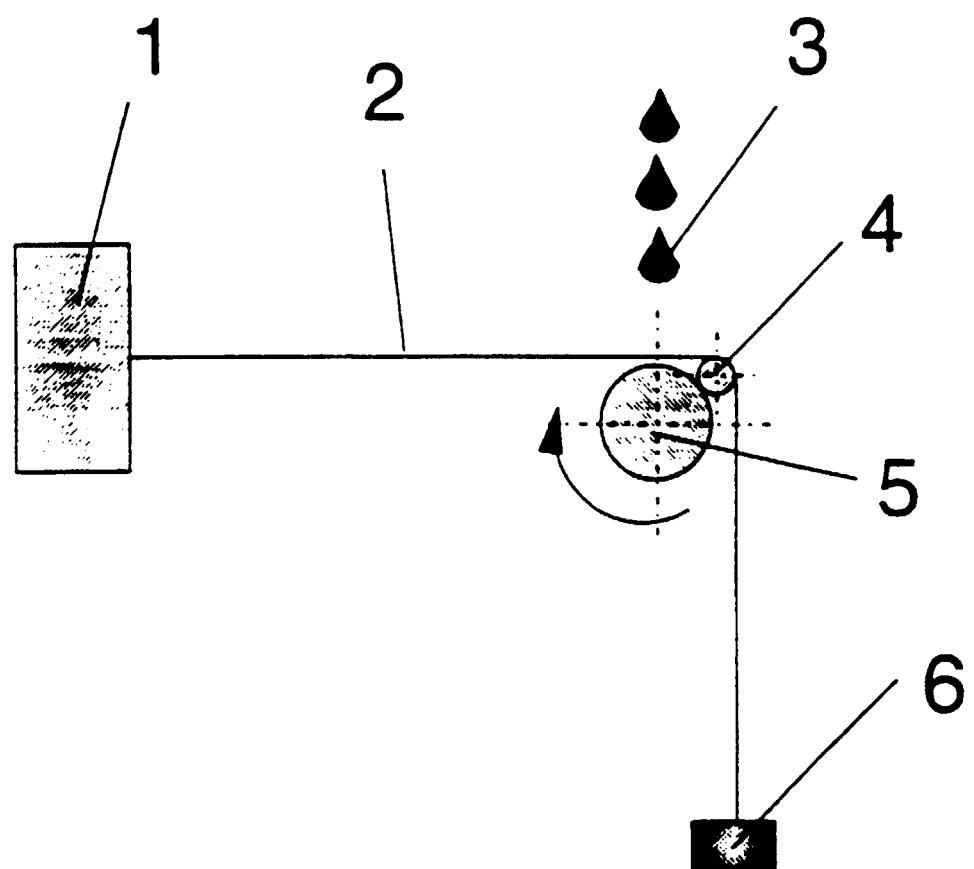


Fig.