

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1819/95

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **D01F 2/08**

(22) Anmeldetag: 3.11.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1997

(45) Ausgabetag: 25. 9.1997

(73) Patentinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT  
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) MODIFIZIERTE VISKOSEFASERN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Viskosefasern durch Mischen einer Lösung eines wasserlöslichen Salzes der Alginsäure mit einer Lösung von Cellulosexanthogenat, Verspinnen der resultierenden Mischlösung, Ausfällen der Lösung und Nachbehandeln der ausgefallten Filamente in einem oder mehreren Bädern unter zumindest teilweiser Verwendung von wässrigen sauren Lösungen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten wässrigen sauren Lösungen eine Temperatur von weniger als 60°C, vorzugsweise weniger als 45°C aufweisen. Bei Einhaltung dieses Temperaturbereiches wird das Wasserrückhaltevermögen der hergestellten modifizierten Viskosefasern gesteigert.

AT 402 828 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Viskosefasern gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie modifizierte Viskosefasern, die durch das Verfahren erhältlich sind.

Die gegenständlichen modifizierten Viskosefasern werden aus Mischlösungen von Lösungen des Cellulosexanthogenates, "Viskose" genannt, und Lösungen eines wasserlöslichen Salzes, z.B. Alkalimetallsalzes der Alginsäure versponnen. Die solcherart hergestellten modifizierten Viskosefasern bestehen im wesentlichen aus einer Matrix aus regenerierter Cellulose, in welcher Alginsäure oder ein Salz der Alginsäure inkorporiert ist.

Solche modifizierten Viskosefasern sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus der DE-OS 27 50 622 bekannt. Gemäß diesem Dokument werden die Fasern hergestellt, indem man eine wässrige Lösung des Natriumalginates einer Viskose herkömmlicher Zusammensetzung zugibt und aus der Lösung nach bekannten Verfahren Mischfasern koaguliert und regeneriert werden. Dabei durchlaufen die Fasern, wie aus dem Viskoseverfahren bekannt, mehrere Bäder. Je nach dem chemischen Milieu des letzten Bades vor dem Schritt des Auswaschens und Trocknens der Filamente inkorporiert die Faser entweder freie Alginsäure oder das entsprechende Salz, z.B. Alkalimetallsalz.

In diesem Dokument wird die Herstellung von Mischfasern aus Mischungen im Bereich von 10 Teilen Natriumalginat zu 90 Teilen Cellulose bis zu 40 Teilen Natriumalginat zu 60 Teilen Cellulose beschrieben. Diese Mischfasern sowie daraus hergestellte Produkte wie z.B. Tampons weisen ein erhöhtes Wasserhaltevermögen auf.

Die in der DE-OS 27 50 622 beschriebene Eigenschaft des Wasserhaltevermögens (WHV) gibt an, welche Menge an Feuchtigkeit Fasern in kurzer Zeit aufnehmen können, wenn sie mit Wasser getränkt werden. Die dabei ermittelte Wassermenge befindet sich im wesentlichen zwischen den einzelnen Fasern. Diese Eigenschaft ist naturgemäß wesentlich für die Anwendbarkeit der Faser in gewebten oder nicht gewebten Textilien, die z.B. in Hygieneartikeln oder anderen Einsatzgebieten zur Aufnahme von großen Mengen an Flüssigkeit bestimmten Produkten eingesetzt werden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft saugfähiger Fasern ist das Wasserrückhaltevermögen. Als Wasserrückhaltevermögen, auch Quellwert genannt, wird jene Menge an Feuchtigkeit bezeichnet, welche mit Wasser getränkte Fasern zurückhalten können, wenn die feuchte Faser bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten abgeschleudert wird. Die dabei ermittelte Wassermenge befindet sich im wesentlichen innerhalb der Fasern. Das Wasserrückhaltevermögen ist somit ein Maß für die Eigenschaft der Faser, aufgenommene Flüssigkeit auch unter Beanspruchung, z.B. Druck, zurückhalten zu können.

Ein Nachteil des bekannten Verfahrens der DE-OS 27 50 622 besteht darin, daß relativ große Mengen an Natriumalginat zur Erzielung des gewünschten Effektes eines erhöhten Wasserhaltevermögens benötigt werden. So wird beschrieben, daß eine merkliche Steigerung des Wasserhaltevermögens im Vergleich zu herkömmlichen Viskosefasern erst ab einem Gehalt von 5 Gew.% Alginat bezogen auf das Gewicht der Cellulose in der Viskose zu beobachten ist. Vorteilhafte Ergebnisse werden gemäß dieser Veröffentlichung erst ab einem Gehalt von 10 Gew.% erzielt.

Diese großen benötigten Mengen an Alginat verschlechtern jedoch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da Alginat als Rohstoff teurer als die zur Herstellung der Viskose benötigte Cellulose ist. Weiters verschlechtern sich bei zunehmendem Alginatgehalt in der modifizierten Viskosefaser die textilen Eigenschaften der Fasern, z.B. die Festigkeit.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, das Verfahren zur Herstellung von mit Alginsäure bzw. Alginaten modifizierten Viskosefasern so zu verbessern, daß bei gleichbleibendem Einsatz von Alginat das Wasserrückhaltevermögen verbessert wird, insbesondere zum Erreichen eines bestimmten Wasserrückhaltevermögens nur mehr eine geringere Menge an Alginat benötigt wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Viskosefasern durch Mischen einer Lösung eines wasserlöslichen Salzes der Alginsäure mit einer Lösung von Cellulosexanthogenat, Verspinnen der resultierenden Mischlösung, Ausfällen der Lösung und Nachbehandeln der ausgefallenen Filamente in einem oder mehreren Bädern unter zumindest teilweiser Verwendung von wässrigen sauren Lösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die in dem Bad oder den Bädern eingesetzten wässrigen sauren Lösungen eine Temperatur von weniger als 60°C, vorzugsweise weniger als 45°C aufweisen.

Als wasserlösliches Salz der Alginsäure können beispielsweise deren Alkalimetallsalze, z.B. Natriumalginat, sowie weitere lösliche Salze wie z.B. das Ammoniumalginat eingesetzt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Temperaturen der beim Viskoseverfahren eingesetzten Bäder mit wässrigen sauren Lösungen einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften von mit Alginsäure bzw. Alginaten modifizierten Viskosefasern besitzen. Saure Bäder finden sich insbesondere in den Stufen der Fällung der Filamente bzw. der Regeneration der Cellulose aus dem Cellulosexanthogenat, aber auch bei nachfolgenden Schritten, wie z.B. einer sauren Behandlung zum Austreiben von Rückständen von CS<sub>2</sub>

und  $H_2S$ .

Diese Bäder weisen oftmals Temperaturen von über  $70^\circ C$  auf. Es hat sich nun gezeigt, daß insbesondere das Wasserrückhaltevermögen der mit Alginsäure bzw. Alginaten modifizierten Viskosefasern stark ansteigt, wenn die Temperatur der eingesetzten sauren Bäder auf unter  $60^\circ C$  abgesenkt wird. Dabei ist von Bedeutung, wie lange sich die Filamente im entsprechenden Bad aufhalten. Je länger die Verweilzeit der Filamente im Bad ist, umso günstiger ist es, wenn die entsprechende Badtemperatur niedrig gehalten wird.

Insbesondere wenn die Temperatur der in den sauren Bädern eingesetzten wässrigen sauren Lösungen  $35^\circ C$  bis  $45^\circ C$  beträgt, lassen sich selbst bei einer sehr geringen Zugabe an Alginat und bei langen Verweilzeiten exzellente Werte des Wasserrückhaltevermögens erzielen.

Es hat sich gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße Einstellung der geeigneten Badtemperaturen modifizierte Viskosefasern mit Gehalten an Alginsäure bzw. Alginaten von unter 10% hergestellt werden können, die im Vergleich zu nicht modifizierten Viskosefasern bereits ein stark erhöhtes Wasserrückhaltevermögen aufweisen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischlösung in einem ersten eine wässrige saure Lösung enthaltenden Fällbad ausgefällt wird und die ausgefallenen Filamente durch zumindest ein zweites Bad, welches ebenfalls eine wässrige saure Lösung enthält, geführt werden.

Im ersten Bad, auch Fällbad oder Spinnbad genannt, wird die Viskoselösung im wesentlichen koaguliert und es findet bereits teilweise die Zersetzung des Cellulosexanthogenates zur Cellulose statt. Die Verweilzeiten in diesem ersten Fällbad sind in der Regel sehr kurz und betragen üblicherweise ca. 1 Sekunde.

Um die vollständige Regeneration der Cellulose aus dem Cellulosexanthogenat zu bewirken, müssen die ausgefallenen Filamente durch zumindest ein weiteres Bad geführt werden. Das Fällbad und das zumindest eine weitere Bad unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren Gehalt an Säure, zumeist Schwefelsäure. Außerdem enthält das Fällbad zumeist weitere anorganische Substanzen, z.B. Zinkverbindungen und Natriumsulfat, die die Regeneration der Cellulose verlangsamen.

Eine weitere Funktion eines zweiten Bades ist die notwendige Plastifizierung der Filamente während deren Verstreckung, um die Festigkeit der Fasern zu erhöhen. Auch das Auswaschen von Natriumsulfat aus den Fasern soll durch das zweite Bad bewerkstelligt werden. Die Verweilzeit im zweiten Bad ist zumeist erheblich länger als im Fällbad.

Oftmals werden die gefällten Filamente nach dem Fällbad vor der Nachbehandlung nicht nur durch ein, sondern durch bei weitere saure Bäder geführt. Das zweite saure Bad wird als "Zweitbad" und ein drittes saures Bad als "Sauerwasser" bezeichnet.

Die Funktionen des Zweitbades entsprechen im wesentlichen den oben angeführten Funktionen des zweiten Bades bei einer Verwendung von nur zwei sauren Bädern. Im Zweitbad halten sich die Filamente typischerweise für einen Zeitraum von ca. 3 - 30 s auf. Das Sauerwasserbad hat insbesondere die Aufgabe, restliches  $CS_2$  und  $H_2S$  aus den Filamenten auszutreiben. Die Verweilzeit im Sauerwasserbad ist länger als im Zweitbad und kann sich im Bereich von ca. 200 Sekunden bewegen.

Modifizierte Viskosefasern mit hervorragenden Eigenschaften, insbesondere erhöhtem Wasserrückhaltevermögen können in vorteilhafter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, wenn die Mischlösung aus Cellulosexanthogenat und Alginat einen Gehalt von 3 Gew.% bis 10 Gew.% bezogen auf Cellulose des wasserlöslichen Salzes der Alginsäure aufweist. Das bedeutet, daß das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich durchgeführt werden kann, weil der Gehalt an eingesetztem Alkalimetallalginat gering gehalten werden kann. Weiters wird dadurch auch ermöglicht, daß die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Viskosefasern bei gleichzeitiger Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens nur eine geringe Verschlechterung der teilen Eigenschaften, z.B. der Festigkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine modifizierte Viskosefaser, enthaltend eine Matrix aus regenerierter Cellulose und darin inkorporiert Alginsäure oder ein wasserlösliches Salz der Alginsäure in einer Menge von 3 Gew.% bis 10 Gew.% bezogen auf Cellulose, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.

Die modifizierten Viskosefasern gemäß der vorliegenden Erfindung können sowohl in Stapelfaserform als auch als Endlosfilamente vorliegen.

Nicht modifizierte Viskosefasern weisen ein Wasserrückhaltevermögen von ca. 75% auf. Die erfindungsgemäßen modifizierten Viskosefasern weisen bereits bei einem geringen Gehalt von nur 3 Gew.% Alginsäure bzw. Alginat ein Wasserrückhaltevermögen von mehr als 110% auf. Bei Gehalten an Alginsäure bzw. Alginat von ca. 10 Gew.% kann das Wasserrückhaltevermögen weiter auf Werte von 150% und darüber gesteigert werden. Die textilen Eigenschaften der Fasern bleiben dabei in für sämtliche Anwendungen saugfähiger Fasern tolerablen Bereichen.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Viskosefasern weisen auch ein hohes Wasserhaltevermögen auf.

Die erfindungsgemäßen modifizierten Viskosefasern eignen sich aufgrund ihres erhöhten Wasserrückhaltevermögens in besonders guter Art und Weise zum Einsatz in Artikeln, in welchen eine hohe Feuchtigkeit Aufnahme und insbesondere das Zurückhalten einer großen Menge an Feuchtigkeit auch unter Beanspruchung gefordert wird, z.B. Hygieneartikel, Saugtücher usw.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung von durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen modifizierten Viskosefasern in Artikeln mit erhöhter Saugfähigkeit, insbesondere Hygieneartikeln.

#### Beispiel

Es wurden modifizierte Viskosefasern durch Zugaben verschiedener Natriumalginat zu einer Viskoselösung ersponnen.

Die eingesetzte Viskose hatte eine Zusammensetzung von 8,6% Cellulose, 5,2% NaOH und 2,25% Gesamtschwefel. Die Reifezahl betrug ca. 13°Ho bis 15°Ho. In die Viskose wurde jeweils eine wäßrige 3%ige Lösung des entsprechenden Natriumalginates in einer Menge eingemischt, daß der Gehalt an Alginat in der Mischlösung 10 Gew.% bezogen auf Cellulose betrug. Die Lösungen wurden nach Filtration durch ein 40µm Kunststoffsieb durch Düsen mit 90µm Lochdurchmesser bei einem Abzug von 44 m/min in ein erstes saures Bad (Fällbad) versponnen.

Die Zusammensetzung des ersten sauren Bades (Fällbad) betrug:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....95-100 g/l

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....340-350 g/l

ZnSO<sub>4</sub>.....16-18 g/l

Die Verweilzeit der Lösung bzw. der ausgefällten Filamente im Fällbad betrug ca. 1 s.

Die ausgefällten Filamente wurden anschließend in einem zweiten sauren Bad (Zweitbad) verstreckt, welches folgende Zusammensetzung aufwies:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....15-20 g/l

Die Verweilzeit der Filamente im Zweitbad betrug ca. 3 s.

Nach dem Zweitbad wurden die Filamente zu Stapelfasern mit einer Schnitlänge von 20 mm geschnitten.

Zur vollständigen Regeneration sowie zum Austreiben von restlichem CS<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S wurden die geschnittenen Filamente in einem dritten sauren Bad (Sauerwasser) behandelt, welches die folgende Zusammensetzung aufwies:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....4-5 g/l

Die Verweilzeit im Sauerwasser betrug ca. 200 Sekunden.

Anschließend wurden die Fasern neutral gewaschen und getrocknet.

Die angegebenen Zusammensetzungen der Bäder entsprechen den Zusammensetzungen der jeweils frisch eingesetzten wässrigen sauren Lösung, da sich natürlich im Verlauf des Spinnverfahren durch eingeschleppte Verbindungen aus der Mischlösung sowie aus vorangegangenen Bädern die Säurekonzentration ändern kann.

Es wurden Versuchsreihen mit zwei Natriumalginaten der Firma Kelco durchgeführt:

Versuchsreihe 1) wurde mit einem unter dem Markennamen Manucol LB erhältlichen Natriumalginat mit einem Polymerisationsgrad von ca. 80 durchgeführt.

Versuchsreihe 2) wurde mit einem unter dem Markennamen Manucol RH erhältlichen Natriumalginat mit einem Polymerisationsgrad von ca. 400 durchgeführt.

Es wurden zu jeder Versuchsreihe jeweils zwei Versuche a) und b) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Bedingungen Versuche a) (Vergleichsversuch):

Temperatur Fällbad:	48 °C
Temperatur Zweitbad:	95 °C
Temperatur Sauerwasser:	70 °C

## AT 402 828 B

Bedingungen Versuche b) (Erfindungsgemäßes Verfahren):

5

Temperatur Fällbad:	42 °C
Temperatur Zweitbad:	40 °C
Temperatur Sauerwasser:	40 °C

10 Von den hergestellten Fasern wurden die textilen Eigenschaften sowie das Wasserhaltevermögen und das Wasserrückhaltevermögen analysiert.

Bestimmung des Wasserhaltevermögens:

15 5 g der kardierte lufttrockenen Faser wurden in einen trockenen Drahtkorb gegeben. Der Korb wurde aus 10 mm Höhe in ein mit Wasser gefülltes Gefäß fallengelassen. Nachdem der Drahtkorb vollständig unter die Wasseroberfläche gesunken war, wurde der Korb aus dem Wasser gehoben, 30 Sekunden zum Abtropfen in waagrecht Lage gehalten und in einem Becherglas abgewogen. Das Wasserhaltevermögen ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtgewicht nach und vor dem Benetzen mit Wasser, dividiert durch die Fasereinwaage.

20

Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwert):

25 Ca. 0,5 g der Faser werden in ein Schleudergefäß gegeben und das Gefäß mit einer zu 1,5 Gew.% ein Tensid (Nekal BX, Hersteller BASF) enthaltenden wässrigen Lösung aufgefüllt. Das gefüllte Gefäß wurde 2 Stunden stehengelassen und anschließend 10 Minuten bei 3500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Die Fasern wurden anschließend abgewogen (ergibt Meßwert M<sub>1</sub>), dann 16-18 Stunden bei 105 °C getrocknet und wiederum abgewogen (ergibt Meßwert M<sub>2</sub>).

Der Quellwert wird nach der Formel

30

$$QW = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100$$

35

errechnet.

Faserfestigkeit und Faserdehnung in konditioniertem Zustand wurden nach der BISFA-Vorschrift "Internationally agreed methods for testing viscose, modal, cupro, lyocell, acetat and triacetat stable fibres and tows", Ausgabe 1993, geprüft.

40

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche aufgelistet, wobei zu Vergleichszwecken auch eine nach den oben angegebenen Parametern ersponnene, jedoch nicht mit Alginat modifizierte Viskosefaser aufgeführt ist.

Tabelle 1

45

Versuch Nr.	Titer	Festigkeit kond. (cN/tex)	Dehnung kond. (%)	Wasserrückhaltevermögen (%)
Standardviskosefaser	2,80	21,0	20,2	75
50 1a	2,80	16,0	13,1	127
1b	2,54	14,3	15,2	157
2a	2,89	13,2	14,0	140
2b	2,65	16,3	12,9	151

55

Das Wasserhaltevermögen betrug bei allen hergestellten modifizierten Viskosefasern ca. 24 g/g.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, steigen bei den gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Versuchen (b) die Werte für das Wasserrückhaltevermögen im Vergleich zu Vergleichsversuchen (a), bei welchen die Bäder höhere Temperaturen aufwiesen, deutlich an.

Die modifizierten Viskosefasern zeigen im Vergleich zu einer herkömmlichen Viskosefaser ein stark erhöhtes Wasserrückhaltevermögen. Die textilen Daten gehen zwar im Vergleich zu einer Standardviskosefaser zurück bleiben aber in für die Anwendungsgebiete saugfähiger Fasern tolerablen Bereichen.

Dieser Festigkeitsverlust wird bei niedrigen Alginatgehalten deutlich geringer. So weist eine nach dem erfindungsgemäßen Faser hergestellte modifizierte Viskosefaser mit einem Gehalt von 3 Gew.% Alginsäure bezogen auf Cellulose mit einem Titer von 1,7 dtex eine Festigkeit in konditioniertem Zustand von 17 cN/tex sowie eine Dehnung von 16% bei einem Wasserrückhaltevermögen von 110 % auf. Eine nicht modifizierte Viskosefaser gleichen Titers weist demgegenüber eine Festigkeit von 22 cN/tex und eine Dehnung von 19% bei einem Wasserrückhaltevermögen von nur 75% auf.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Viskosefasern durch Mischen einer Lösung eines wasserlöslichen Salzes der Alginsäure mit einer Lösung von Cellulosexanthogenat, Verspinnen der resultierenden Mischlösung, Ausfällen der Lösung und Nachbehandeln der ausgefällten Filamente in einem oder mehreren Bädern unter zumindest teilweiser Verwendung von wässrigen sauren Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in den Bädern eingesetzten wässrigen sauren Lösungen eine Temperatur von weniger als 60 °C, vorzugsweise weniger als 45 °C aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der eingesetzten wässrigen sauren Lösungen 35 °C bis 45 °C beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischlösung in einem ersten eine wässrige saure Lösung enthaltenden Fällbad ausgefällt wird und die ausgefällten Filamente durch zumindest ein zweites Bad, welches ebenfalls eine wässrige saure Lösung enthält, geführt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischlösung einen Gehalt von 3 Gew.% bis 10 Gew.% bezogen auf Cellulose des wasserlöslichen Salzes der Alginsäure aufweist.
5. Modifizierte Viskosefaser, enthaltend eine Matrix aus regenerierter Cellulose und darin inkorporiert Alginsäure oder ein wasserlösliches Salz der Alginsäure in einer Menge von 3 Gew.% bis 10 Gew.% bezogen auf Cellulose, erhältlich durch ein Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verwendung einer modifizierten Viskosefaser nach Anspruch 5 in Artikeln mit erhöhter Saugfähigkeit, insbesondere Hygieneartikeln.