



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 227 739 A1

4(51) D 01 F 2/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP D 01 F / 268 109 7	(22)	08.10.84	(44)	25.09.85
(71)	VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, 6822 Rudolstadt-Schwarza, Breitscheidstraße 103, DD				
(72)	Meusel, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Maron, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Schrot, Rudi, Dr. Dipl.-Chem.; Büttner, Rainer, Dipl.-Chem.; Buntrock, Wolfgang; Schmutzler, Friedemann; John, Dieter, Dipl.-Phys.; Spieß, Heide-marie, Dr. Dipl.-Chem.; Bauer, Angela, Dipl.-Chem.; Richter, Hans-Joachim, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose				

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose mit hoher Festigkeit und hohem Naßmodul. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist, bei Anwendung eines dafür weniger geeigneten Buchenzellstoffes solche Fäden mit ausreichenden Gebrauchswerteigenschaften zu erhalten. Erfindungsgemäß wird bei dem eingesetzten Zellstoff eine auf die entsprechenden technologischen Bedingungen abgestimmte Modifikatorkombination aus einem aliphatischen Monoamin, einem ethoxylierten Amin und einem Polyethylenglykol verwandt, die eine hohe Verstretchbarkeit und damit hohe Festigkeitswerte erzielt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit hoher Festigkeit und hohem Naßmodul. Diese Fasern sind, als Endlosgarn gesponnen, in Rein- oder Mischverarbeitung, vorzugsweise mit Polyesterfasern, an Stelle von Baumwolle oder in Mischung zusammen mit Baumwolle unter Anwendung hocheffektiver Technologien in der Textilindustrie in einem weiten Spektrum von Einsatzgebieten von Untertrikotagen bis technischen Geweben verwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose mit hoher Festigkeit und hohem Naßmodul bekannt, die gekennzeichnet sind durch Ver-spinnen einer Viskose mit einem Gehalt von 5 bis 7 Masse% Cellulose, 5 bis 7 Masse% Natriumhydroxid sowie 34 bis 40 Masse% (bezogen auf Alpha-Cellulose) Schwefelkohlenstoff und 1 bis 4 Masse% (bezogen auf Alpha-Cellulose) eines Modifizierungsmittels in ein außer 90 bis 120 g/l Natriumsulfat noch 70 bis 80 g/l Schwefelsäure und 40 bis 70 g/l Zinksulfat enthalten-

des Spinnbad, Abziehen der koagulierten Fäden und Strecken der Fäden um 120 - 140 % in einem bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C gehaltenen Streckbad.

Mit diesen Verfahren werden Viskosefasern verbesserter Qualität, insbesondere erhöhter Festigkeit, Naßfestigkeit, mittlerer Dehnung und hohem Naßmodul bei ausreichender Schlingenreißkraft, erhalten.

Bei der Herstellung solcher Viskosefasern wird während des Verspinnens der Viskose ein Verstrecken der teilweise regenerierten Cellulose vorgenommen, um ein Produkt mit erhöhter Molekularorientierung zu erzielen. Dabei ist es üblich, der Viskose und dem Spinnbad ein Modifizierungsmittel zuzusetzen, welches den Regenerierungsvorgang verzögert und dadurch einen höheren Reckgrad ermöglicht, wodurch der resultierenden Faser die verbesserten mechanischen Eigenschaften verliehen werden.

Gewöhnlich werden diese Fasern nach einem Zweibad-Verfahren unter anschließender Relaxierung mit bzw. ohne nachgeschaltetem dritten Bad hergestellt.

Unter den zahlreichen Faktoren, die die Strukturbildung beeinflussen, spielen der verwendete Zellstoff und die Anwendung spezifischer Modifikatoren, insbesondere Modifikatoremischungen, neben der Zusammensetzung der Viskose, des Spinnbades und den Reckbedingungen eine entscheidende Rolle. Bei allen entsprechenden bekannten Verfahren werden an die Viskose hohe Reinheitsanforderungen gestellt; normalerweise wird ein Ausgangszellstoff mit einem Alpha-Cellulosegehalt von mehr als 95 Masse% eingesetzt.

Weiterhin ist bekannt, daß auch Zellstoffe mit einem Alpha-Cellulosegehalt von weniger als 95 Masse% eingesetzt werden können. (AT-PS 287 905) Diese Zellstoffe sind vorzugsweise Nadelholz-Zellstoffe mit einer engen Kettenlängenverteilung als Voraussetzung für ein hohes Niveau der Faserparameter. Die Wahl der Modifizierungsmittel bei diesen Verfahren erfolgt in Abhängigkeit von den technologischen Bedingungen. (DE-OS 1 949 335, AT-PS 201 226, DE-OS 1 494 598, SE-PS 181 152)

In der Mehrzahl werden entsprechend ihrer unterschiedlich modifizierenden Wirkung während des Regenerationsprozesses des Viskosefadens Zweiergemische bestehend aus ethoxylierten Aminen mit Polyethylenglykolen, ethoxylierten Fettsäuren oder Fettalkoholen mit Polyethylenglykolen oder Aminen und/oder Polyaminen mit Polyethylenglykolen eingesetzt. Bei Verwendung von Dreiergemischen sind solche aus Dimethylamin, Polyethylenglykol und Zinkverbindungen bekannt. (AT-PS 318 125)

Obwohl es nach den genannten Verfahren gelungen ist, Fasern mit guten Festigkeitseigenschaften herzustellen, ist dies bei Einsatz geringer veredelter Buchensulfitzellstoffe mit einem Alpha-Cellulosegehalt von weniger als 93 % nicht gegeben. Es hat sich als schwierig herausgestellt, mit den bekannten Modifikatorgemischen bei Einsatz eines solchen Buchensulfitzellstoffes Fasern mit hoher Festigkeit, mittlerer Dehnung und hohem Naßmodul bei guter Schlingenreißkraft zu erhalten. Ein besonderes Problem ist dabei die ungenügende Verstreckbarkeit und das Auftreten von Verklebungen sowie Viskosebatzen während des Spinnprozesses.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ohne großen Aufwand bei Einsatz eines Buchenzellstoffes mit einem Alpha-Cellulosegehalt von weniger als 93 % und einen Kurzkettenanteil von größer als 12 % im großtechnischen Maßstab die Erreichung eines Naßmoduls von mindestens 1100 mN/tex und einer Schlingenreißkraft von mindestens 65 mN/tex der Viskosefasern in einem reibungslosen Spinnprozeß zu gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch den Einsatz einer entsprechenden Modifikatorkombination bei wenig veredeltem Buchenzellstoff die Regenerierung des koagulierten Viskosefadens so hinauszuzögern, daß eine maximale Verstreckbarkeit im Verstreckbad erreicht wird und dadurch das Niveau der Festigkeitswerte und des Naßmoduls bei mittlerer Dehnung und ausreichender Schlingenreißkraft der Viskosefaser gehoben werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose mit hoher Festigkeit und hohem Naßmodul sowie für die Verarbeitung ausreichender Schlingenreißkraft, bei dem eine Viskose mit einem Gehalt von 5 - 7 Masse% Alpha-Cellulose und 5 - 7 Masse% Natriumhydroxid sowie, bezogen auf Alpha-Cellulose, 31 - 38 Masse% Schwefelkohlenstoff und 2 - 6 Masse% einer Modifikatormischung in ein, neben der üblichen Menge Natriumsulfat und Schwefelsäure, 50 - 65 g/l Zinksulfat sowie 0,3 bis 0,5 g/l Spinnbadhilfsmittel enthaltendes Spinnbad versponnen wird. Die koagulierten Fäden werden abge-

zogen, um 108 - 140 % in einem bei 90 - 96 °C gehaltenen Reckbad gereckt und vorzugsweise spannungslos in einem nachgeschalteten Fixierbad bei 90 - 96 °C relaxiert. Erfindungsgemäß werden ein Buchenzellstoff und/oder ein Zellstoffgemisch, wobei der Buchenzellstoff Anteile von größer als 12 Masse% im niedermolekularen Bereich bis 500 und einen Alpha-Cellulosegehalt von mindestens 90 Masse% besitzt, sowie eine Modifikatorkombination verwendet, die aus einem aliphatischen Monoamin, einem ethoxylierten Monoalkylamin, bei dem der Alkylrest 10 - 22 Kohlenstoffatome enthält, und einem Polyethylenglykol besteht.

Zweckmäßig wird ein Buchenzellstoff und/oder ein Zellstoffgemisch mit mindestens 80 Masse% Buchenzellstoffanteil angewendet, wobei der Durchschnittspolymerisationsgrad des Zellstoffs bei 550 - 800 liegt.

Die Modifikatorkombination sollte bei 1,0 - 2,5 Masse% Dimethylamin, 1,0 - 2,5 Masse% ethoxyliertem Amin und 1,0 - 2,5 Masse% Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 1000 - 1500, jeweils bezogen auf Alpha-Cellulose, liegen.

Der Gammawert der Spinnviskose beträgt vorzugsweise 40 - 55 und der des versponnenen Kabels vor dem Eintritt in das Reckbad 50 - 70 % des Ausgangswertes.

Das Spinnbad sollte eine Schwefelsäurekonzentration von 75 g/l, eine Natriumsulfatkonzentration von 110 g/l, eine Zinksulfatkonzentration von 60 g/l und eine Temperatur von 38 - 40 °C besitzen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei einem Ausgangsgammawert der Viskose von 46 - 55 der Gammawert des Viskosefadens vor Eintritt in das Verstreck-

bad mit dem erfindungsgemäßen Dreiergemisch als Modifikator bei 28 - 30 liegt und eine Verstreckbarkeit bis 140 % möglich ist, während die bekannten Verfahren (Zweiermodifikatorgemische) Gammawerte um maximal 20 und eine um 20 bis 40 % verringerte Verstreckbarkeit ergeben. Die erfindungsgemäß vorgeschlagene Kombination von Modifikatoren in Verbindung mit der Verarbeitung von Buchenzellstoff bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Faserparameter gegenüber den bereits bekannten Verfahren.

Die Zugabe des Modifizierungsmittels kann nach dem Löseprozeß der Viskose im Chargenmischer oder kurz vor dem Verspinnen der Viskose erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Buchenzellstoff mit einem Alpha-Cellulosegehalt von 92,5 Masse% wird durch Umrühren in 19,75 %iger Natronlauge bei einer Temperatur von 45 °C alkalisiert. Die Maische wird zu einem Alkalicellulosevlies mit 32,5 Masse% Cellulose und 17 Masse% Atznatron abgepreßt. Anschließend wird das Alkalicellulosevlies zerfasert und bei einer Starttemperatur von 28 °C 105 Minuten vorgereift. Der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) der Alkalicellulose beträgt danach 640.

Durch Zugabe von 36 Masse% Schwefelkohlenstoff (bezogen auf Alpha-Cellulose), wird unter Umwälzen in einer Baratte bei 28 °C 2 Stunden sulfidiert. Das Xanthogenat wird mit verdünnter Natronlauge bei einer

Temperatur von 12 °C zu einer Viskose mit 6 Masse% Cellulose und 6,3 Masse% Natriumhydroxyd sowie 35 Masse% (bezogen auf Alpha-Cellulose) Schwefelkohlenstoff gelöst. 15 Minuten vor Löseende wird der Viskose, bezogen auf Alpha-Cellulose, ein Gemisch von 1,5 Masse% Dimethylamin (als 40 %ige Lösung in Wasser), 1,5 Masse% eines ethoxylierten Amins mit einem Alkylrest von 10 - 22 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Amin sowie 1,5 Masse% eines Polyethylenglykols (Molmasse 1500) zugesetzt. Der DP der so hergestellten Rohviskose liegt bei 450. Sie wird dreimal filtriert, entlüftet und auf einen Spinnammawert von 46 nachgereift. Die Viskosität beträgt 75 Kugelfallsekunden.

Die Viskose wird in einem Spinnbad mit der Zusammensetzung 75 g/l H_2SO_4 , 110 g/l Na_2SO_4 und 60 g/l $ZnSO_4$ bei einer Badtemperatur von 38 °C versponnen. Die Spinnbadstrecke wird so gewählt, daß der Gammawert des koagulierten und teilweise regenerierten plastischen Fadens nach der Abzugsgalette vor dem Eintritt in das Zweitbad noch 60 % des Ausgangsgammawertes beträgt. Das Spinnkabel wird zwischen der ersten Galette und einer zweiten Galette um 138 % bei einer Temperatur von 96 °C in einem Bad der Zusammensetzung von 15 g/l H_2SO_4 , 30 g/l Na_2SO_4 und 10 g/l $ZnSO_4$ verstreckt. Der Endabzug beträgt 27,5 m/min.

Anschließend wird das Spinnkabel zu Stapeln mit einer Schnittlänge von 40 mm geschnitten, in verdünnter Schwefelsäure regeneriert, mit heißem Wasser säurefrei gewaschen, mit verdünnter Natronlauge entschwefelt, mit Wasser neutral gewaschen, mit verdünnter Natriumhypochloritlösung bei maximal 40 °C gebleicht, abermals gewaschen, aviviert, abgepreßt und getrocknet.

Folgende textile Kennwerte werden erhalten:

Feinheitsbezogene Reißkraft trocken:	370 mN/tex
Feinheitsbezogene Reißkraft naß:	275 mN/tex
Dehnung trocken:	15 %
Dehnung naß:	18 %
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft:	65 mN/tex
Naßmodul:	1140 mN/tex

Beispiel 2

Die Viskoseherstellung, der Spinnprozeß und die Nachbehandlung erfolgen wie in Beispiel 1, aber statt eines Buchenzellstoffes mit 92,5 Masse% Alpha-Cellulosegehalt wird ein Buchenzellstoff mit einem Alpha-Cellulosegehalt von 90,4 Masse% eingesetzt.

Folgende textile Kennwerte werden erhalten:

Feinheitsbezogene Reißkraft trocken:	367 mN/tex
Feinheitsbezogene Reißkraft naß:	265 mN/tex
Dehnung trocken:	15 %
Dehnung naß:	18 %
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft:	65,1 mN/tex
Naßmodul:	1104 mN/tex

Beispiel 3

Die Viskoseherstellung, der Spinnprozeß und die Nachbehandlung erfolgen wie in Beispiel 1, aber statt des dort genannten Buchenzellstoffs wird ein Zellstoffgemisch aus 80 Masse% Buchenzellstoff mit einem Alpha-Cellulosegehalt von 92,5 Masse% und 20 Masse% Nadelholzzellstoff mit einem Alpha-Cellulosegehalt von 95,3 Masse% eingesetzt.

Folgende textile Kennwerte werden erhalten:

Feinheitsbezogene Reißkraft trocken:	380 mN/tex
Feinheitsbezogene Reißkraft naß:	272 mN/tex
Dehnung naß:	19 %
Dehnung trocken:	16 %
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft:	70,5 mN/tex
Naßmodul:	1064 mN/tex

Beispiel 4

Die Viskoseherstellung und der Spinnprozeß erfolgen wie in Beispiel 1. Die Nachbehandlung wird in der Weise variiert, daß das Kabel nach Verlassen des Zweitbades nochmals in einem dritten Bad bei 95 °C unter schwach schwefelsauren Bedingungen spannungslos behandelt und in der unter Beispiel 1 beschriebenen Nachbehandlungsweise weiterbehandelt wird.

Folgende textile Kennwerte werden erhalten:

Feinheitsbezogene Reißkraft trocken:	378 mN/tex
Feinheitsbezogene Reißkraft naß:	264 mN/tex
Dehnung trocken:	14 %
Dehnung naß:	17 %
Feinheitsbezogene Schlingenreißkraft:	65,1 mN/tex
Naßmodul:	1144 mN/tex

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus regenerierter Cellulose mit hoher Festigkeit und hohem Naßmodul sowie für die Verarbeitung ausreichender Schlingenreißkraft durch Verspinnen einer Viskose mit einem Gehalt von 5 bis 7 Masse% Alpha-Cellulose und 5 bis 7 Masse% Natriumhydroxid sowie, bezogen auf Alpha-Cellulose, 31 bis 38 Masse% Schwefelkohlenstoff und 2 bis 6 Masse% einer Modifikatormischung in ein neben Natriumsulfat und Schwefelsäure 50 bis 65 g/l Zinksulfat sowie 0,3 bis 0,5 g/l Spinnbadhilfsmittel enthaltendes Spinnbad, Abziehen der koagulierten Fäden, Recken der Fäden um 108 bis 140 % in einem bei einer Temperatur von 90 bis 96 °C gehaltenen Reckbad und vorzugsweise spannungsloses Relaxieren in einem nachgeschalteten Fixierbad bei 90 bis 96 °C, gekennzeichnet dadurch, daß bei Anwendung eines Buchenzellstoffes und/oder eines Zellstoffgemisches mit einem Buchenzellstoff mit Anteilen von größer als 12 Masse% im niedermolekularen Bereich bis 500 und mit einem Alpha-Cellulosegehalt von mindestens 90 Masse% eine Modifikatorkombination verwendet wird, die aus einem aliphatischen Monoamin, einem ethoxylierten Monoalkylamin, bei dem der Alkylrest 10 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, und einem Polyethylenglykol besteht.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Buchenzellstoff und/oder ein Zellstoffgemisch mit mindestens 80 Masse% Buchenzellstoffanteil verwendet wird, wobei der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) des Zellstoffes bei 550 - 800 liegt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Modifikatorkombination aus 1,0 bis 2,5 Masse% Dimethylamin, 1,0 bis 2,5 Masse% ethoxyliertem Amin sowie 1,0 bis 2,5 Masse% Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 1000 - 1500, jeweils bezogen auf Alphacellulose, besteht.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Gammawert der Spinnviskose 40 bis 55 und der des versponnenen Kabels vor dem Eintritt in das Reckbad 50 bis 70 % des Ausgangswertes beträgt.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Spinnbad eine Schwefelsäurekonzentration von 75 g/l, eine Natriumsulfatkonzentration von 110 g/l, eine Zinksulfatkonzentration von 60 g/l und eine Temperatur von 38 bis 40 °C besitzt.