



(11) **EP 2 831 334 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.05.2018 Patentblatt 2018/20

(21) Anmeldenummer: **13737548.1**

(22) Anmeldetag: **27.03.2013**

(51) Int Cl.:
D06M 15/53 (2006.01) **D06M 13/144** (2006.01)
D06M 13/17 (2006.01) **D06M 13/432** (2006.01)
D01F 11/02 (2006.01) **D06B 1/00** (2006.01)
D02G 3/48 (2006.01) **B29D 30/40** (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01) **D06M 101/06** (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/056629

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/144261 (03.10.2013 Gazette 2013/40)

(54) **CELLULOSISCHE FILAMENTE MIT VERBESSERTER THERMOSTABILITÄT**

CELLULOSE FILAMENTS WITH IMPROVED THERMOSTABILITY

FILAMENTS CELLULOSIQUES DE STABILITÉ THERMIQUE AMÉLIORÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **27.03.2012 EP 12161478**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.2015 Patentblatt 2015/06

(73) Patentinhaber: **Cordenka GmbH & Co. KG**
63784 Obernburg (DE)

(72) Erfinder:
• **MÖSSINGER, Dennis**
64295 Darmstadt (DE)
• **ZIMMERER, Britta**
63916 Amorbach (DE)

- **UIHLEIN, Kurt**
63920 Großheubach (DE)
- **ZENGEL, Alfred**
63906 Erlenbach (DE)
- **EINSIEDEL, Rudolf**
37242 Bad Sooden-allendorf (DE)
- **KIESLING, Frank**
63911 Klingenberg (DE)

(74) Vertreter: **CPW GmbH**
Kasinostraße 19-21
42103 Wuppertal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 1 769 067 GB-A- 545 716
GB-A- 801 300 US-A- 2 278 285
US-A- 2 964 470

EP 2 831 334 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

1. Beschreibung des Materials:

[0001] Weltweit ist Cellulose das häufigste und bedeutendste natürlich vorkommende Polymer. Neben cellulosischen Formkörpern wie Papier, Blasfolien, Cellophan und Schwammtüchern, zählen Cellulosefasern zu den bedeutsamen technischen Produkten, die vor allem für Bekleidungszwecke, als Dämmmaterialien und als technische Festigkeitsträger Anwendung finden.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft cellulosische Fasern mit verbesserter Thermostabilität für Anwendungen mit erhöhter Dauergebrauchs- oder Verarbeitungstemperatur. Cellulosische Fasern für industrielle Anwendungen, auch als technische Viskose, Rayon oder Lyocell bezeichnet, sind bekannt und werden üblicherweise als Festigkeitsträger für technische Erzeugnisse eingesetzt, z.B. zur Verstärkung von elastomeren Bauteilen und Produkten wie beispielsweise in Form von Reifenkorden, als Schlaucharmierung, oder als Verstärkungsmaterial in Riemen und Förderbändern. In neuerer Zeit finden cellulosische Fasern in Form von Faserkurzschnitt aber auch vermehrt Anwendung in der Thermo- plastverstärkung, z.B. in PP-Rayon-Verbundwerkstoffen, in Form uni- und bidirektionaler Gewebe auch zur Verstärkung von Duromeren wie z.B. Epoxidharzen.

[0003] Cellulosische Fasern, Filamente und Multifilamente können auf vielfältigen Wegen und in unterschiedlichen Formen erhalten werden, die gleichfalls der Fachwelt bekannt und geläufig sind. Die Einteilung kann nach dem Herstellungsverfahren - beispielsweise Direktlöseverfahren oder Regeneratverfahren - vorgenommen werden und/oder nach der Art des erhaltenen Produktes, das entweder wiederum aus Cellulose mit modifizierter Kristallstruktur (sog. Hydrat-cellulose oder Cellulose II) besteht - beispielsweise Viskose - oder aber ein polymeranaloges Derivat der Cellulose darstellt, wie z.B. Celluloseacetate oder Celluloseetriacetate.

[0004] Als Direktlöseverfahren sind u.a. Prozesse bekannt, bei denen die Gewinnung cellulosischer Fasern aus Lösungen in Natronlauge, Kupferoxid-Ammoniak (Cuoxam), tertiären Aminoxiden, wie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids) oder auch Phosphorsäure und anschließendem Ausfällen in geeignete Koagulationsmedien erfolgt. Solche Filamente sind u.a. unter den Bezeichnungen Cupro, Lyocell und Bocell bekannt.

[0005] Weitere gängige Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Filamenten, die zur Garn- bzw. Kordherstellung verwendet werden, sind Regeneratverfahren, bei denen Cellulose zunächst chemisch zu löslichen labilen Derivaten (z.B. Cellulosexanthogenaten) umgesetzt und gelöst wird. Die Lösung wird durch Spinn Düsen gepumpt und schließlich im Fällbad zu cellulosischen Filamenten regeneriert. Aus stabileren Derivaten wie Cellulosecarbamaten, Celluloseacetaten und Celluloseetriacetaten kann gleichwohl in einem hydrolytischen Nachbehandlungsschritt ("Verseifung") Cellulose regeneriert werden. Solche Fasern sind u.a. unter der Bezeichnung Viskose, Rayon, Regeneratcellulose, Acetatrayon oder Carbacell bekannt. Die Prozesse zu ihrer Herstellung sind gleichfalls bekannt.

2. Beschreibung der Erfindung:

[0006] Während der Weiterverarbeitung oder im Dauergebrauch sind cellulosische Fasern, Multifilamentgarne sowie die solche Fasern oder Garne enthaltenden Produkte oftmals hohen Temperaturen ausgesetzt. Im Gegensatz zu thermoplastischen Chemiefasern kann bei cellulosischen Fasern die eingetragene thermische Energie nur in geringem Ausmaß in Form latenter Wärme zur Aggregatzustandsänderung (Erhöhung der Kettenbeweglichkeit, in Folge Umorientierung, Erweichen und Schmelzen) genutzt werden. Grund hierfür sind die vergleichsweise hohe Kettensteifigkeit von Cellulose und die große Zahl funktioneller Gruppen, die hohe intermolekulare Bindungsenergien zur Folge haben. Sobald das an Cellulose physisorbierte Wasser verdampft ist und bewegliche Molekülsegmente angeregt sind, mündet der Eintrag thermischer Energie unmittelbar in thermischen Zersetzungsprozessen und beschleunigt hydrolytische und oxidative Abbaureaktionen. Hohe thermische Belastungen führen folglich zu beschleunigter Alterung der Fasern, die insbesondere mit einer Abnahme der Garnfestigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades von Cellulose einhergeht. Thermischer Abbau offenbart sich aber zugleich durch Vergilbung, bei extremen Belastungen auch Bräunung und schließlich Verkohlung. Für eine Reihe von Anwendungsgebieten ist jedoch eine hohe Temperaturstabilität über eine lange Nutzungsdauer wünschenswert, beispielsweise beim Einsatz cellulosischer Fasern als Garngestricke in Kühlmit- telschläuchen, als Kordgewebe in Reifenkarkassen, insbesondere in Runflat-Reifen, oder als Endlos- oder Stapelfaser in Isolationsmaterialien.

[0007] Aus der Patentschrift US 2,278,285 ist die stabilisierende Funktion von Harnstoff als Alterungsstabilisator für Rayon-Garne bekannt. In der zitierten Patentschrift wird Harnstoff in Form einer wässrigen Lösung im Tauchverfahren appliziert und optional eine nachgelagerte Temperstufe oberhalb der Schmelztemperatur von Harnstoff (2-6 Stunden bei > 135 °C) angewendet, die der homogenen Verteilung des Stabilisators in der Faser dienen soll.

Dort ist auch beschrieben, dass mit Harnstoff imprägnierte Rayon-Garnen anschließend mit Haftungsvermittlern wie Resorcin-Formaldehyd-Latex (RFL) behandelt werden können. Es wird allerdings nicht erwähnt, ob der thermostabilisierende Effekt auch am haftungsimprägnierten Garn noch nachweisbar ist. Ebenso wenig werden die Auswirkungen

der Harnstoff-Vorbehandlung auf die Wirksamkeit des Haftungsvermittlers diskutiert.

[0008] Aus der GB 801,300 ist die Verwendung von Harnstoff zur Verbesserung der Thermostabilität und der Haftung von Rayonkord zu Gummi bekannt. In dieser Schrift wird aber festgestellt, dass Harnstoff die Festigkeit des erhaltenen Kordgewebes erniedrigt. Daher wird der Harnstoff an der Grenzfläche zwischen dem Adhäsiv und dem Gummi konzentriert und dafür gesorgt, dass der Harnstoff nicht mit dem Kord in Kontakt gebracht wird.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine cellulosische Faser mit verbesserter Thermostabilität, zur Verfügung zu stellen, bei gleichbleibenden Haftungswerten zu Gummi und die Festigkeit des Kordes dabei möglichst nicht verringert wird. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt überraschend durch eine cellulosische Faser, die mit einer Harnstoff enthaltenden Stabilisatormischung beschichtet ist, wobei die Stabilisatormischung zusätzlich nicht-ionische Tenside und Antioxidantien aufweisen kann, wobei es sich bei den Tensiden um lineare oder verzweigte Polyethylenglykolkalkylether und/oder langkettige, lineare oder verzweigte Monoalkohole handelt. Wird Harnstoff als Hauptkomponente des beanspruchten Thermostabilisators in einem Beschichtungsprozess zusammen mit einem RFL-Haftvermittlersystem aufgetragen, zeigt die resultierende imprägnierte Faser ebenfalls eine verbesserte Thermostabilität, bei gleichbleibenden oder etwas geringeren Haftungswerten zu gängigen Gummitypen. Die Thermostabilisierung gelingt in diesem Fall unabhängig davon, ob der Stabilisator schon vor der Nachkondensation der RFL-Dispersion oder erst unmittelbar vor der Tauchimprägnierung zugesetzt wird. Die Zugabe von Harnstoff kann sowohl als Feststoff als auch in Form einer wässrigen Lösung erfolgen. Der Massenanteil von Harnstoff in der RFL-Imprägnierlösung kann 0,5-25 % betragen.

Je nach Additivkonzentration und Alterungsmethode (s. Abschnitt Alterungsmethoden und Beispiele) zeigt die hier offenbarte thermostabile Cellulosefaser nach Wärmebelastung höhere Zugfestigkeiten (gemessen als Höchstzugkraft), höhere Polymerisationsgrade (viskosimetrische Einpunktmessung, Cuen) und entsprechend geringere thermische Verfärbungen (nicht quantifiziert) als eine entsprechende unstabilisierte cellulosische Faser. Bevorzugt liegt die verbliebene Zugfestigkeit der beschichteten cellulosischen Faser um mindestens 10 %, noch bevorzugter um mindestens 50 %, am meisten bevorzugt um mindestens 100 % höher als bei einer entsprechenden unbeschichteten Faser nach identischer thermischer Belastung. Nach Langzeitalterung wurden bei den erfindungsgemäßen cellulosischen Fasern um bis zu 400 % höhere Restzugkräfte als bei einer unstabilisierten Vergleichsprobe gemessen. Der Gegenstand der Erfindung zeichnet sich besonders durch eine deutlich erhöhte Langzeitthermostabilität aus, zeigt zugleich aber auch ein vorteilhaftes Verhalten während kurzer Belastungen bei extrem hohen Temperaturen (Hochtemperaturverarbeitung).

Mit der zusammen mit einem RFL-Haftvermittler aufgetragene Variante des Stabilisators, werden cellulosische Fasern erhalten, deren Haftungswerte nach ASTM D 4393 - 00 praktisch in der gleichen Größenordnung, maximal um 25 % geringer als bei einer unstabilisierten, RFL-beschichteten cellulosischen Faser bzw. Filamenten liegen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn es sich bei den Antioxidantien um sterisch gehinderte Phenole handelt.

[0010] Die Zusammensetzung, Art oder Aufmachung der beschichteten cellulosischen Fasern unterliegt an sich keinen Beschränkungen. Optimale Ergebnisse werden durch Verwendung hochreiner Cellulosefasern mit hohen Polymerisationsgraden erhalten. Abgesehen davon kann die entsprechend beschichtete Faser eine cellulosische Faser oder ein entsprechendes Multifilamentgarn sein, das entweder überwiegend aus Cellulose oder aus einem polymeranalogen Derivat der Cellulose, wie z.B. Celluloseacetat oder Cellulosetriacetat, besteht.

[0011] Ebenso unterliegt der Gewinnungsprozess für die erfindungsgemäß beschichteten cellulosischen Faser oder Filamente keinen Einschränkungen. So kann die bei der Beschichtung eingesetzte cellulosische Faser oder das Filament über ein Direktlöseverfahren, wie z.B. aus Lösungen in Natronlauge, Kupferoxid-Ammoniak, Phosphorsäureanhydriden, tertiären Aminoxiden wie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) oder ionischen Flüssigkeiten, und anschließend Ausfällen in geeigneten Koagulationsmedien, erhalten werden.

[0012] Ferner ist es möglich und auch bevorzugt, wenn die cellulosische Faser über ein Regeneratverfahren, bei denen die Cellulose (in Form von Chemiezellstoff) zunächst chemisch zu löslichen Derivaten (Xanthogenate oder Carbamate) umgesetzt und gelöst wird. Die Lösung wird durch Spindüsen gepumpt und die gesponnen Fasern schließlich im Fällbad koaguliert und regeneriert, in einem oder mehreren Nachbehandlungsschritten gewaschen und geschlichtet (funktional beschichtet) und abschließend entweder auf Endlosspulen gewickelt oder zu Faserschnitt verarbeitet werden.

[0013] Hochfeste beschichtete cellulosische Fasern weisen - vor der thermischen Belastung im Alterungsversuch oder in der Anwendung - in der Regel eine Festigkeit von mindestens 20 cN/tex, mehr bevorzugt mindestens 35 cN/tex, am meisten bevorzugt größer als 45 cN/tex. Im Allgemeinen liegt die theoretische Grenze der Festigkeit für cellulosische Multifilamentgarne bei etwa 90 cN/tex. Diese Festigkeitswerte beziehen sich auf Zugprüfungen gemäß BISFA, d.h. nach mehr als 16 Stunden Konditionierung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit.

[0014] Die erfindungsgemäße funktionelle Cellulosefaser kann aus Faserschnitt beliebiger Länge oder einer beliebigen Anzahl endloser (kontinuierlicher) Filamente bestehen, wie sie in technischen und Consumerprodukten üblich sind. In der Regel hat das Garn einen Gesamtiter im Bereich von 30 bis 20000 dtex und besteht aus 10 bis 5000 entsprechend beschichteten Einzelfilamenten. Die Bruchdehnung eines erfindungsgemäßen Garnes beträgt 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %.

[0015] Die Erfindung ist weiterhin auf ein Verfahren zum Beschichten von cellulosischen Faser oder Filamenten ge-

richtet, bei dem die cellulosischen Fasern oder Filamente mit einer wässrigen Dispersion oder Lösung einer Stabilisatormischung enthaltend Harnstoff, in Kontakt gebracht werden und die so behandelten cellulosischen Fasern oder Filamente anschließend getrocknet und weiterverarbeitet werden, wobei die Dispersion oder Lösung zusätzlich nicht-ionische Tenside und Antioxidantien aufweisen kann, wobei es sich bei den Tensiden um lineare oder verzweigte Polyethylenglykolalkylether und/oder langkettige, lineare oder verzweigte Monoalkohole handelt. Zweckmäßigerweise geschieht dies mittels Hindurchleiten (Tauchen), Benetzung mit einer Präparationswalze, oder Besprühen mit der wässrigen Stabilisatordispersion. Die so behandelten cellulosischen Fasern oder Endlosgarne können anschließend getrocknet und ggf. aufgewickelt oder zu Faserkurzschnitt verarbeitet werden. Das beschichtete Garn im ofentrockenen Zustand (wenig physisorbierte Wasseranteile) enthält in der erfindungsgemäßen Ausführung höchstens 25 Massen-% Additivanteile, bevorzugt höchstens 15 Massen-% Additivanteile. Die zur Garnbeschichtung eingesetzte Tauch- oder Sprühlösung enthält vorzugsweise mindestens 5 Massen-%, bevorzugt mindestens 10 Massen-%, am meisten bevorzugt mindestens 15 Massen-% des Stabilisatorengemischs.

[0016] Es hat sich als günstig für das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, wenn der pH-Wert der Tauchdispersion im moderat alkalischen Bereich liegt. Der Ziel-pH-Wert kann erfindungsgemäß bereits während der Präparation mit Natronlauge oder kurz vor der Anwendung mit festem Natriumhydroxid eingestellt werden.

[0017] Das wasserfreie Stabilisatorengemisch enthält bevorzugt 25-60 Massen-% Harnstoff (Urea), bevorzugt 25-60 Massen-% Polyethylenglykolalkylether und ggf. bevorzugt 5-25 Massen-% langkettige, vorzugsweise verzweigte, Monoalkohole und bevorzugt weniger als 5 Massen-% Antioxidantien. Die verwendeten Polyethylenglykolalkylether (gleichbedeutend mit Polyalkylenglykolethern, Alkylalkoholethoxylaten, Fettalkoholpolyglykolethern und Fettalkoholethoxylaten) bestehen bevorzugt aus verzweigten C₆-C₂₄-Alkylresten und 1 bis 60 Ethylenoxid(EO)-Wiederholungseinheiten. Letztere sind vorzugsweise Hydroxy(OH)-terminiert. Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise verzweigten, Monoalkohole bestehen bevorzugt aus C₁₂-C₃₆-Alkyleinheiten.

[0018] Eine besonders bevorzugte Dispersion dieser Komponenten (im Folgenden auch als Stabilisatorlösung bezeichnet) hat folgende Zusammensetzung:

80 Massen-% Wasser, 5-12 Massen-% Harnstoff, 5-12 Massen-% Polyethylenglykolether, z.B. Dodecaethylenglykol-mono(*iso*-/*n*-)tridecylether, und
0-6 Massen-% langkettige *iso*- oder *n*-Alkohole, beispielsweise Dodecanol oder Hexadecanol und 0-1 % Antioxidantien aus der Klasse der sterisch gehinderten Phenole, z.B. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT).

Überraschend gute Resultate wurden mit einer Lösung erzielt, die als Textilhilfsmittel zur Verminderung von Thermo-
vergilbungen bei Polyamidfasern Einsatz findet. Zweckmäßigerweise sollte diese sehr erfolgreich einzusetzende Formulierung, die kommerziell erhältlich einen Feststoffgehalt von ca. 41 Massen-% aufweist, vor der Anwendung mit Natronlauge auf 25 bis 75 Vol.-% verdünnt werden, so dass Feststoffgehalte von 10 bis 30 Massen-% erzielt werden. Der native pH-Wert des Additivs - falls nicht bereits durch Verdünnen mit Natronlauge geschehen - durch Einrühren von festem Natriumhydroxid moderat alkalisch eingestellt.

Das Garn kann an sich, oder als Faserkurzschnitt oder nach Verarbeitung zu einem Kord oder nach anschließender Verarbeitung zu einem Gewebe oder Gewirke als Verstärkungsmaterial für synthetische und natürliche Elastomere, oder für andere synthetische oder auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Materialien, zum Beispiel für thermoplastische und thermofixierende Kunststoffe, dienen. Zu diesen elastomeren, thermoplastischen und duromeren Materialien gehören Naturkautschuk, andere Poly(isopren)e, Poly(butadien)e, Polyisobutylene, Butylkautschuk, Poly(butadien-co-styrol)e, Poly(butadien-co-acrylnitril)e, Poly(ethylen-co-propylen)e, Poly(ethylen-co-propylen-co-dien)e, auch bekannt als EPDM, Poly(isobutylene-co-isopren)e, Poly(chloropren)e, Polyacrylate, Polyamid, Polyester, Polymilchsäure, Polycarbonate, Polyglucane, Polyurethane, Polysulfide, Silikone, Polyvinylchlorid, Poly(ether-ester), thermoplastische Polyester, vernetzte ungesättigte Polyester, Epoxidharze, oder Mischungen davon.

3. Erläuterungen zu den Beschichtungsverfahren:

[0019] Die Herstellung der erfindungsmäßen Garne durch Benetzen mit einer Stabilisatordispersion erfolgt mit Hilfe einer Beschichtungsapparatur. Referenzproben (ohne Stabilisator) werden auf denselben Beschichtungsapparaturen durch vollentsalztes Wasser geleitet, analog getrocknet und konditioniert. Durch Vergleich 10 Meter langer Garnproben mit und ohne Beschichtung wird die prozentuale Beschichtungsmenge bestimmt (Massenzunahme gegenüber der Referenzfaser). Alle in diesem Zusammenhang genannten Beschichtungsmengen sind daher als "Masse der Referenzfaser + X %" zu verstehen. Zur Faserbeschichtung haben sich mehrere Apparaturvarianten als geeignet erwiesen:

Beispiel Faserbeschichtung im Labormaßstab:

[0020] Eine einfache Faserbeschichtungsapparatur besteht aus einer gebremsten Garnrolle, einem passiv angetrie-

benen Laufrad durch eine flache, unbeheizte, nicht umgewälzte Tauchwanne (5-10 cm Tauchstrecke, ca. 100 mL Tauchlösung), einem einfachen Abstreifer, einer Trocknereinheit aus einem passiv angetriebenen Heizgalletten-Duo (100 °C Oberflächentemperatur, ca. 3 m Heizstrecke), einer Antriebswalze (5 - 10 m/min) und einer automatischen Aufwicklung. Für eine Versuchsdauer von wenigen Minuten kann die Konzentration der Tauchlösung näherungsweise als konstant betrachtet werden. Im Anschluss an Beschichtungsversuche werden ca. 30-50 m beschichtetes Garn auf Probenhülsen für textile Prüfungen und Alterungsversuche umgespult.

Beispiel Faserbeschichtung Technikumsmaßstab:

[0021] Eine Faserbeschichtungsapparatur im Technikumsmaßstab besteht aus einer gebremsten Abwicklung, einer Düsenstrahl-Imprägniereinheit mit Dosierpumpe, beheizbarem und gerührtem 5 Liter-Vorratsgefäß, gestaffelten Abstreiferzähnen mit Sammelwanne und Rücklauf, einem mehrstufigem Walzentrockner mit aktivem Antrieb (50-60 m/min) und einer automatischen Aufwicklung. Im Anschluss an Beschichtungsversuche werden ca. 30-50 m beschichtetes Garn auf Probenhülsen für textile Prüfungen und Alterungsversuche umgespult.

4. Auswahl der Alterungsszenarien

[0022] Die gewählten Bedingungen der Alterungsversuche orientieren sich an zwei grundlegenden Anwendungsszenarien. Dies sind einerseits erhöhte Verarbeitungstemperaturen, andererseits erhöhte Dauergebrauchstemperaturen:

4.1. Kurzzeitbelastung bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen

[0023] Die Resistenz des cellulosischer Materialien gegenüber kurzzeitigen Belastungen bei hohen Temperaturen (> 200 °C) ist beispielsweise von großem Nutzen für die Spritzgussverarbeitung von Rayon-Thermoplast-Kompositen, d.h. von Garnkurzschnitt in einer Polymerschmelze. Im Hinblick auf eine breitere Anwendung als Verstärkungsfasern in Polyolefinen, Polyamiden und Polyestern wurde die Testtemperatur den Verarbeitungstemperaturen der höher schmelzenden Materialien angenähert (240 °C). Die maximale Standzeit in einem Heißeextruder oder einer Spritzgussmaschine wurde auf 20 Minuten geschätzt.

4.2. Langzeitbelastung bei erhöhten Dauergebrauchstemperaturen

[0024] Im Hinblick auf etablierte Anwendungen von Rayon in Reifenkarkassen und anderen technischen Gummiwaren wie Schläuchen oder Förderbändern, soll darüber hinaus die maximale Dauergebrauchstemperatur (LTTS: long-term thermal stability) von Cellulosefasern erhöht werden. Hier wurden unter extremen Bedingungen erreichte Temperaturen in Flachlaufreifen (runflat tires) und die gewünschte Langzeitstabilität von Kühlerschläuchen als Größenordnung herangezogen. Um die Dauer der Experimente in Grenzen zu halten, wurden Bedingungen gewählt, bei denen sich in Vorversuchen nach anfänglicher starker Abnahme des Durchschnittspolymerisationsgrade (DP) und der mechanischen Eigenschaften eine langsamere und stetige Abnahme eingestellt hatte ("Plateau"), die in erster Näherung eine lineare Extrapolation auf längere Belastungszeiten erlaubt. Somit wurden die Bedingungen der Standard-Langzeitalterung auf 7 Tage (168 Stunden) bei 150 °C festgelegt. Für vielversprechende Stabilisator-Kandidaten, die sich im Screening abhoben, wurden die Alterungsversuche zusätzlich auf in der Automobilzulieferindustrie übliche Alterungsbedingungen (1000 h bei 120-150 °C) ausgedehnt.

5. Nachstellung der thermischer Alterung gemäß den gewählten Szenarien

[0025] Für die vorliegende Erfindung wurde die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen cellulosischen Materialien anhand von Rayon-Garn untersucht. Prinzipiell werden mit Additiv beschichtete Garnproben und unbehandelte Referenzgarne unter identischen Bedingungen, idealerweise im selben Versuch und in doppelter Ausführung, gealtert.

[0026] Während des Alterungsversuchs muss verhindert werden, dass sich benachbarte Proben in einem Trockenschrank beeinflussen, d.h. durch Ausgasung flüchtiger Stabilisatorbestandteile oder Zersetzungsprodukte gegenseitig kontaminieren. Da Fasern oft in "versteckter", d.h. verkapselter oder einvulkanisierter Form als Festigkeitsträger Anwendung finden, hat es sich als sinnvoll erwiesen, die Luftzufuhr während des Versuchs einzuschränken. Zu diesem Zweck wurden alle dieser Erfindung zugrunde liegenden Alterungsversuche an verkapselten Garnproben durchgeführt. In geschlossenen Gefäßen lassen sich sowohl Versuche unter Luft als auch unter N₂-angereicherter Atmosphäre vergleichsweise einfach durchführen. Die Alterungskapseln bestehen bevorzugt aus Glas und temperaturstabilen Kunststoffen.

Das Garn reagiert im Allgemeinen sehr empfindlich auf die Wahl der Alterungsmethode, weshalb strikt auf eine reproduzierbare Durchführung geachtet werden muss. Ausschlaggebender Faktor für das Niveau von Resttreißkraft und

Restpolymerisationsgrad nach der Belastung ist die genaue Präparation der Garnprobe. Hier hat einerseits das Verhältnis von Kapselvolumen zu Probenmenge einen Einfluss, bedeutender ist aber, inwieweit das Garn für Sauerstoff und flüchtige Zersetzungsprodukte zugänglich ist (Unterschiede zwischen 2-Meter-Garnprobe auf einem Stahlbügel und 250-Meter-Garnproben auf Papphülsen). Für die experimentelle Durchführung werden je nach Alterungsszenario und Probenpräparation verschiedene Alterungsmethoden unterschieden:

Alterungsmethode A:

[0027] Stücke von zwei Meter Länge des beschichteten Garns und des unbehandelten Ausgangsgarns werden auf separate Stahldrahtbügel gewickelt (10 Windungen à 20 cm) und bei 105 °C in einem Trockenschrank für 3 Stunden vorgetrocknet. Jeder Bügel wird einzeln aus dem Ofen genommen, in ein ausgeheiztes und mit Umgebungsluft gefülltes Reagenzglas geführt, das mit einem Glasstopfen und PTFE-Band luftdicht verschlossen wird. Ein weiterer Trockenschrank, der zuvor so justiert wurde, dass die Temperatur im Inneren eines leeren Reagenzglases 240 °C beträgt, wird für eine Stunde vorgeheizt. Die Alterungsproben in Reagenzgläsern werden liegend auf einen Einschubblech in der Mitte des Ofens platziert. Nach 5 Minuten ist die Zieltemperatur 240 °C im Reagenzglas erreicht, nach 20 weiteren Minuten werden die Reagenzgläser entnommen und geöffnet. Die Garnproben werden vorsichtig von den Garnbügeln gestreift und für die Zugprüfung (Eplexor 500 N) und DP-Bestimmung vorbereitet.

Alterungsmethode B:

[0028] Stücke von zwei Meter Länge des beschichteten Garns und des unbehandelten Ausgangsgarns werden auf separate Stahldrahtbügel gewickelt (10 Windungen à 20 cm) und bei 105 °C in einem Trockenschrank für 3 Stunden vorgetrocknet. Jeder Bügel wird einzeln aus dem Ofen genommen, in ein ausgeheiztes und mit Umgebungsluft gefülltes Reagenzglas geführt, das mit einem thermisch stabilen Gummi-Septum verschlossen wird. Mit Hilfe von zwei Kanülen wird 20 min lang ein kräftiger Stickstoffstrom durch das Reagenzglas geleitet (> 3 Blasen/s). Ein weiterer Trockenschrank, der zuvor so justiert wurde, dass die Temperatur im Inneren eines leeren Reagenzglases 240 °C beträgt, wird für eine Stunde vorgeheizt. Die Alterungsproben in Reagenzgläsern werden liegend auf einen Einschubblech in der Mitte des Ofens platziert, wo nach 5 Minuten die Solltemperatur 240 °C im Reagenzglas erreicht ist. Die Proben werden für weitere 20 min bei 240 °C belastet und dann aus dem Trockenschrank genommen. Nach 5-minütigem Abkühlen werden die verkapselten Reagenzgläser geöffnet und die Alterungsproben entnommen. Die Garnproben werden vorsichtig von den Garnbügeln gestreift und für die Zugprüfung (Eplexor 500 N) und DP-Bestimmung vorbereitet.

Alterungsmethode C:

[0029] Stücke von zwei Meter Länge des beschichteten Garns und des unbehandelten Ausgangsgarns werden auf separate Stahldrahtbügel gewickelt (10 Windungen à 20 cm) und bei 105 °C in einem Trockenschrank für 3 Stunden vorgetrocknet. Jeder Bügel wird einzeln aus dem Ofen genommen, in ein ausgeheiztes und mit Umgebungsluft gefülltes Reagenzglas geführt, das mit einem Glasstopfen und PTFE-Band luftdicht verschlossen wird. Ein weiterer Trockenschrank, der zuvor so justiert wurde, dass die Temperatur im Inneren eines leeren Reagenzglases 150 °C beträgt, wird für eine Stunde vorgeheizt. Die Alterungsproben in Reagenzgläsern werden liegend auf einen Einschubblech in der Mitte des Ofens platziert. Nach 7 Tagen (168 Stunden) werden die Reagenzgläser entnommen und geöffnet. Die Garnproben werden vorsichtig von den Garnbügeln gestreift und für die Zugprüfung (Eplexor 500 N) und DP-Bestimmung vorbereitet.

Alterungsmethode D:

[0030] 250 Meter des beschichteten Garns und des unbehandelten Ausgangsgarns werden auf Papphülsen gewickelt (Durchmesser 4 cm) und bei 105 °C in einem Trockenschrank für mind. 3 Stunden vorgetrocknet. Jede Garnspule wird einzeln aus dem Ofen genommen, in ein ausgeheiztes und mit Umgebungsluft gefülltes Weithalsgefäß geführt, das mit einem PTFE-Schraubdeckel mit Polysulfon-Dichtung verschlossen wird. Ein weiterer Trockenschrank, der zuvor so justiert wurde, dass die Temperatur im Inneren eines leeren Weithalsgefäßes 150 °C beträgt, wird für eine Stunde vorgeheizt. Die mit Alterungsproben gefüllten Weithalsgefäße werden stehend auf einem Einschubblech platziert. Nach 7 Tagen (168 Stunden) werden die Glasgefäße entnommen und geöffnet. Die aufgespulten Garnproben werden für die Zugprüfung (Statimat 4U) und DP-Bestimmung vorbereitet.

Alterungsmethode E:

[0031] 250 Meter des beschichteten Garns und des unbehandelten Ausgangsgarns werden auf Papphülsen gewickelt

(Durchmesser 4 cm) und bei 105 °C in einem Trockenschrank für mind. 3 Stunden vorgetrocknet. Jede Garnspule wird einzeln aus dem Ofen genommen, in ein ausgeheiztes und mit Umgebungsluft gefülltes Weithalsgefäß (1,25 Liter) geführt, das mit einem PTFE-Schraubdeckel mit Polysulfon-Dichtung verschlossen wird. Ein weiterer Trockenschrank, der zuvor so justiert wurde, dass im Inneren eines leeren Weithalsgefäßes die gewünschte Alterungstemperatur herrscht, wird für eine Stunde vorgeheizt. Die mit Alterungsproben gefüllten Weithalsgefäße werden stehend auf einem Einschubblech platziert. Nach 41 Tagen und 16 Stunden (1000 Stunden) werden die Glasgefäße entnommen und geöffnet. Die aufgespulten Garnproben werden für die Zugprüfung (Statimat 4U) und DP-Bestimmung vorbereitet.

Tab. 1: Übersicht der verwendeten Alterungsmethoden. Alle Versuche wurden in geschlossenen Gefäßen in Umluftöfen gelagert; RG: Reagenzglas 20 mL, WHG: Weithalsgefäß 1,25 L.

Alterungs- methode	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Gefäß	Länge der Faserprobe [m]	Atmosphäre
A	240	0,33	RG	2	Luft
B	240	0,33	RG	2	Stickstoff
C	150	168	RG	2	Luft
D	150	168	WHG	250	Luft
E	s. Bsp.	1000	WHG	250	Luft

6. Analytischen Methoden zur Beurteilung der thermischen Stabilität

6.1. Zugprüfungen an unbelasteten und gealterten Faserproben:

[0032] Mit der Messung der verbliebenen Höchstzugkraft ("Reißkraft") werden kombinierte Alterungseffekte auf das mechanische Gefüge der Fasern detektiert. Dazu zählen sowohl die thermische Veränderung der supramolekularen Struktur und Fasermorphologie als auch der thermohydrolytische Abbau der einzelnen Cellulose-Ketten.

Eplexor 500N: Labor-Schnelltests mit 50 mm Einspannlänge

[0033] Nach einer Konditionierung von mehr als 16 Stunden im Messraum (27 ± 2 °C, 25 ± 5 % r.F.) wird die Zugfestigkeit an thermisch belasteten Fasern in einem Schnelltest überprüft. Die Messung wird entweder an vorgezwirnten Z100-Proben durchgeführt, oder der Schutzdrall wird unmittelbar vor der Messung manuell aufgebracht. Zweckmäßig ist die Verwendung 10 cm langer, knickfreier Stücke (1/2 Windung auf dem Stahlbügel). Die Zugprüfung wird an einem dynamischmechanischen Prüfgerät "GABO Eplexor 500N" mit Einspannlänge 50 mm und einer Reißgeschwindigkeit von 100 % (50 mm/min) durchgeführt. Pro Garnprobe werden 5 Einzelmessungen durchgeführt und daraus der Mittelwert der verbliebenen Höchstzugkraft ("Reißkraft") berechnet.

Statimat 4U: Zugprüfungen im Normklima mit 500 mm Einspannlänge

[0034] Nach Konditionierung der Garnspulen für mehr als 16 Stunden im Prüflabor bei (20 ± 1) °C und (65 ± 2) % relativer Luftfeuchtigkeit (BISFA-Konditionierung) wird die Zugfestigkeit der thermisch belasteten Fasern in einer standardisierten Zugprüfung an einem "Textechno Statimat 4U" überprüft. Die Messung wird entweder an vorgezwirnten Z100-Proben durchgeführt, oder der Schutzdrall wird unmittelbar vor der Messung durch das Zugprüfgerät aufgebracht. Zweckmäßig ist die direkte Messung von der Spule nach Überkopf-Abzug. Für jede Garnprobe wird nach 5 Einzelmessungen mit Einspannlänge 500 mm und Reißgeschwindigkeit 100 % (500 mm/min) ein Mittelwert der verbliebenen Höchstzugkraft ("Reißkraft") erhalten.

6.2. Polymerisationsgrad von Cellulosefasern über Viskosimetrie:

[0035] Über viskosimetrische Einpunktmessungen ermittelte Werte des Polymerisationsgrades (DP_v) werden in der Literatur näherungsweise mit dem massengemittelten Polymerisationsgrad (DP_w) gleichgesetzt. Dieser Wert entspricht wiederum unter Annahme zufallsverteilter Polymerproben dem doppelten des zahlengemittelten Polymerisationsgrades ($DP_w = 2 DP_n$). Als Relativmethode muss die Methode mit Polymeren bekannten Polymerisationsgrades geeicht werden oder die mittlere Molmasse aus der Grenzviskosität und den für verschiedene Polymer-Lösungsmittel-Systeme tabellierten Mark-Houwink-Parametern berechnet werden. Für das vorliegende Projekt wurden alle DP_v -Werte von Cellulose-

Lösungen in Cuen ($1.0 \text{ mol/L Cu(II)(H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ in H_2O) mit der Einpunkt-Methode gemessen. Die Zuordnung "relative Viskosität zu DP_v " geschieht mit Hilfe einer Eichentabelle, deren Werte sich sehr gut mit der Näherungsformel von Salomon-Situa (Berechnung der Grenzviskosität $[\eta]$) und den Mark-Houwink-Parametern $K_\eta = 0.420 \text{ mL/g}$ und $\alpha_\eta = 1.0$ (Berechnung von DP_v) reproduzieren lassen. Die relative Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten DP_v -Werte beträgt in der Regel ± 10 . Bei der Analyse beschichteter Garne muss eine Korrektur der Einwaage vorgenommen werden. Da bei einer DP_v -Messung im Idealfall einzelne Celluloseketten in gelöster Form vorliegen, können nur jene thermischen Veränderungen der supramolekularen Struktur erfasst werden, die die mittlere Kettenlänge erhöhen, also thermisch induzierte Quervernetzungen. Der thermische Abbau der einzelnen Cellulose-Ketten als Summe aus Thermolyse, Hydrolyse und thermischer Vernetzung wird somit vollständig erfasst.

7. Beispiele

[0036] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von experimentellen Beispielen näher erläutert. In den Beispielen genannten Referenzfasern wurden analog zu den stabilisierten Fasern tauchbehandelt (dest. Wasser anstelle von StabilisatorDispersion), für mind. 3 Stunden bei 105°C vorgetrocknet, verkapselt, dem entsprechenden Alterungsprogramm unterworfen und am identischen Zugprüfgerät untersucht.

Beispiel 1:

[0037] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur einer Stabilisatorlösung imprägniert und anschließend getrocknet. Tauchmedium ist eine 20 Massen-%ige Stabilisatorlösung im Sinne dieser Erfindung bzw. eine 20 Massen-%ige Lösung der Hauptkomponenten Harnstoff und Polyethylenglykolalkylether. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methoden A und B (Luft und Stickstoff) durchgeführt (20 min bei 240°C). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 1 grafisch dargestellt. Nach Alterung unter Luft zeigen die stabilisierten Fasern eine um 25-30 %, unter Stickstoff um 17-21 % höhere relative Restfestigkeiten als die unstabilisierte Faser. Die Reihe der Polymerisationsgrade folgt diesem Trend mit ähnlichen oder größeren prozentualen Unterschieden. Bei 240°C sind vorwiegend die zwei Hauptkomponenten des Stabilisators, Harnstoff und Polyethylenglykolalkylether, für die stabilisierende Wirkung der Mischung verantwortlich, wie ein Vergleich mit einer Faser zeigt, die nur mit diesen Komponenten beschichtet wurde (Basis-Stabilisierung).

Beispiel 2:

[0038] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung imprägniert und anschließend getrocknet. Tauchmedium ist eine 20 Massen-%ige Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung bzw. eine 20 Massen-%ige Lösung der Hauptkomponenten Harnstoff und Polyethylenglykolalkylether. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode C durchgeführt (Luft, 7 Tage bei 150°C). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 2 grafisch dargestellt. Während die Festigkeit einer unbehandelten Faser nach Alterung auf ca. 45 % des Ausgangswerts einbricht, werden mit additvierten Fasern noch 64-67 % Restfestigkeit gemessen. Dies entspricht um 41-47 % höheren relativen Restfestigkeiten. Die Reihe der Polymerisationsgrade folgt diesem Trend mit größeren prozentualen Unterschieden. Auch bei 150°C sind die zwei Hauptkomponenten des Stabilisators, Harnstoff und Polyethylenglykolalkylether, für den Großteil des Stabilisatoreffekts verantwortlich, wie ein Vergleich mit einer Faser zeigt, die nur damit beschichtet wurde (Basis-Stabilisierung). Die Optimierung der Zusammensetzung führt zu einer weiteren Steigerung der Stabilisatorwirkung.

Beispiel 3:

[0039] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert und anschließend getrocknet. Bei einer Stabilisatorkonzentration in der Tauchlösung von 2 Massen-% wird eine Stabilisatoraufnahme von ca. 7 Massen-% bezogen auf den Titer des unbehandelten Garns erreicht, bei einer Konzentration von 15 Massen-%. nimmt das Garn ca. 17 Massen-% Stabilisator auf. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methoden A und B durchgeführt (20 min bei 240°C ; Luft bzw. Stickstoff). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 3 grafisch dargestellt. Die Restfestigkeiten nach thermischer Belastung nehmen ausgehend von der unstabilisierten Faser (0 %) mit zunehmendem Stabilisatorgehalt in erster Näherung linear zu, gleichgültig, ob unter Luft oder mit Stickstoff-angereicherter Atmosphäre gealtert wurde. Die Reihe der Polymerisationsgrade zeigt hingegen einen nicht-linearen Verlauf. Während die relative Restfestigkeit bei einem Stabilisatorgehalt von 7 Massen-

% (bezogen auf den Fasertiter) nur um ca. 5-8 % über dem Niveau der unstabilisierten Faser liegt, werden mit 17 Massen-% Stabilisator um 14-22 % höhere Festigkeiten erreicht.

Beispiel 4:

[0040] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert und anschließend getrocknet. Bei einer Stabilisatorkonzentration in der Tauchlösung von 2 Massen-% wird eine Stabilisatoraufnahme von ca. 7 Massen-% bezogen auf den Titer des unbehandelten Garns erreicht, bei einer Konzentration von 20 Massen-% nimmt das Garn ca. 19 Massen-% Stabilisator auf. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode C durchgeführt (7 Tage bei 150 °C). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 4 grafisch dargestellt. Die Restfestigkeiten und Restpolymerisationsgrade nach thermischer Belastung nehmen ausgehend von der unstabilisierten Faser (0 %) mit zunehmendem Stabilisatorgehalt überproportional zu. Der Kurvenverlauf beider Größen wird in guter Näherung durch einen quadratischen Zusammenhang beschrieben. Während die relative Restfestigkeit bei einem Stabilisatorgehalt von 7 Massen-% (bezogen auf den Fasertiter) nur um ca. 10 % über dem Niveau der unstabilisierten Faser liegt, werden mit 19 Massen-% Stabilisator um nahezu 60 % höhere Festigkeiten erreicht.

Beispiel 5:

[0041] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert und anschließend getrocknet. Die wässrigen Tauchlösungen haben einen konstanten Stabilisatorgehalt von 10 %, variieren aber von pH 9 bis 12. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methoden A und B durchgeführt (20 min bei 240 °C; Luft bzw. Stickstoff). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 5 grafisch dargestellt. Die Restfestigkeiten und Restpolymerisationsgrade nach thermischer Belastung hängen neben der Konzentration auch vom pH-Wert der Stabilisatordispersion ab. Die besten Eigenschaften nach Alterung zeigen Garne, die mit Tauchlösungen um pH 11 imprägniert wurden. Während die Festigkeiten nach Imprägnierung bei pH 12 noch mit den Werten bei pH 11 vergleichbar sind, befindet sich der empfindlichere Polymerisationsgrad bereits abseits des Plateaus. Die Wirksamkeit der Formulierung als Verarbeitungstabilisator lässt sich folglich durch Einstellung des pH-Wert weiter optimieren.

Beispiel 6:

[0042] In einer Laborbeschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex bei Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert und anschließend getrocknet. Die wässrigen Tauchlösungen haben einen konstanten Stabilisatorgehalt von 10 %, variieren aber von pH 9 bis 12. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode C durchgeführt (7 Tage bei 150 °C). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 6 grafisch dargestellt. Die Restfestigkeiten und Restpolymerisationsgrade nach thermischer Belastung hängen neben der Konzentration auch vom pH-Wert der Stabilisatordispersion ab. Während die Festigkeiten im Kurzzeitversuch nach Imprägnierung noch bis pH 12 stabil bleiben, liegt das Optimum im Langzeitversuch zwischen pH 10 und 11. Durch Einstellung des pH-Werts lässt sich folglich auch die Wirksamkeit des Stabilisators für Anwendungen mit erhöhten Dauergebrauchs-temperaturen optimieren.

Beispiel 7:

[0043] In einer Pilot-Beschichtungsanlage wird Z100-gezwirntes Lyocell-Multifilamentgarn (f900) der Feinheit 1840 dtex bei Raumtemperatur mit einer 20 Massen-%igen Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert und anschließend getrocknet. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methoden A und C durchgeführt (20 min bei 240 °C bzw. 7 Tage bei 150 °C). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 7 grafisch dargestellt. Während die Festigkeit einer unbehandelten Faser nach Langzeitalterung (A) auf ca. 62 % des Ausgangswerts einbricht, werden bei stabilisierten Fasern noch 82 % Restfestigkeit gemessen. Nach Kurzzeitalterung (C) liegt Festigkeit einer unbehandelten Faser noch bei ca. 58 % des Ausgangswerts. Eine stabilisierte Faser behält demselben Alterungsprogramm noch ca. 70 % der ursprünglichen Festigkeit der Ausgangsfaser.

Beispiel 8:

[0044] Auf einer Technikumsanlage wird ungezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex Raum-

temperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert, anschließend getrocknet und ca. 250 m Garn auf Papphülsen ($\varnothing = 40$ mm) umgespult. Bei einer Stabilisatorkonzentration in der Tauchlösung von 14 Massen-% wird eine Stabilisatoraufnahme von ca. 13 Massen-% bezogen auf den Titer des unbehandelten Garns erreicht. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode D durchgeführt (7 Tage bei 150 °C in einer Weithalsflasche). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 8 grafisch dargestellt. Auch unter der veränderten Konfiguration einer Technikumsanlage (ungezwirnte Fasern, kontrollierte Fadenspannung) lassen sich nach Alterung prinzipiell dieselben relativen Stabilitätstrends wie im Laborversuch erkennbar. Jedoch hängt das absolute Festigkeitsniveau der Proben (normale und stabilisierte Faser) auch bei identischen Temperaturen und Belastungszeiten stark von der Alterungsmethode ab (vgl. Beispiel 2). Im vorliegenden Beispiel bricht eine unbehandelte Faser nach Alterung auf ca. 69 % des Ausgangswerts ein, eine entsprechende stabilisierte Faser zeigt nach Alterung noch 89 % Restfestigkeit. Die Reihe der Polymerisationsgrade folgt diesem Trend.

Beispiel 9:

[0045] Auf einer Technikumsanlage wird ungezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert, anschließend getrocknet und ca. 250 m Garn auf Papphülsen ($\varnothing = 40$ mm) umgespult. Bei einer Stabilisatorkonzentrationen in der Tauchlösung von 10 bzw. 14 Massen-% wird eine Stabilisatoraufnahme von ca. 10 und 15 Massen-% bezogen auf den Titer des unbehandelten Garns erreicht. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode E durchgeführt (1000 Stunden bei 150 °C in einer Weithalsflasche). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 9 grafisch dargestellt. Alterungsmethode E ist gut geeignet, um im extremen Langzeitversuch Stabilisatoreffekte zu differenzieren. Die Festigkeit der unstabilisierten Faser wird drastisch abgebaut, ihr durchschnittlicher Polymerisationsgrad liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze. Eine Faser mit 10 Massen-% Stabilisator erzielt eine im Vergleich zur unstabilisierten Faser dreimal höhere Restfestigkeit nach thermischer Belastung unter Luft. Eine Erhöhung des Stabilisatorgehalts auf 15 Massen-% hat in diesem Versuch auch eine überproportionale Erhöhung der Restfestigkeit wie auch der Polymerisationsgrade im Langzeitalterungsversuch zur Folge.

Beispiel 10:

[0046] Auf einer Technikumsanlage wird ungezwirntes Rayon-Multifilamentgarn (f1350) der Feinheit 2440 dtex Raumtemperatur mit einer Stabilisatorlösung im Sinne der Erfindung imprägniert, anschließend getrocknet und ca. 250 m Garn auf Papphülsen ($\varnothing = 40$ mm) umgespult. Bei einer Stabilisatorkonzentrationen in der Tauchlösung von 14 Massen-% wird eine Stabilisatoraufnahme von ca. 15 Massen-% bezogen auf den Titer des unbehandelten Garns erreicht. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode E durchgeführt (1000 Stunden in einer Weithalsflasche). Die nach thermischer Belastung gemessenen Höchstzugkräfte und Polymerisationsgrade sind in Fig. 10 grafisch dargestellt. Die Ausgangsfestigkeit der stabilisierten, nicht gealterten Faser ist etwas geringer als einer unstabilisierten Probe. 91-86 % dieser Festigkeit bleiben jedoch nach 1000 Stunden Alterung über einen weiten Temperaturbereich von 120 bis 150 °C erhalten. Die Polymerisationsgrade nehmen nahezu unabhängig von der Temperatur ein Niveau um 400 ein. Der erfindungsgemäße Stabilisator hat daher in optimaler Zusammensetzung und Konzentration das Potential, cellulosische Produkte für Einsatzgebiete mit erhöhten Dauergebrauchstemperaturen von 150 °C und mehr auszurüsten.

Beispiel 11:

[0047] Zum Ansatz einer Imprägnierlösung aus RF-Vorkondensat, wässriger SBR-Latex und Formaldehyd wird eine 10 Massen-%ige Harnstofflösung zugegeben, so dass die Gesamtkonzentration von Harnstoff im Ansatz ca. 7 Gew.-% beträgt. Das Gemisch wird in der Anwesenheit von Harnstoff über Nacht nachkondensiert.

[0048] Anschließend wird die Dispersion auf einer Technikumsanlage im Tauchverfahren auf einen Rayonkord der Konstruktion 1840 dtex x1 x2 bei Raumtemperatur aufgetragen, getrocknet, bei 150-200 °C vernetzt, anschließend getrocknet und ca. 125 m des imprägnierten Kords auf Papphülsen ($\varnothing = 40$ mm) umgespult. Die insgesamt aufgetragene Menge an Haftungsvermittler und Stabilisator beträgt ca. 6-7 Massen-%. Anschließende Alterungsversuche werden gemäß Methode D durchgeführt (168 Stunden in einer Weithalsflasche bei 150 °C). Die Haftungswerte vor thermischer Belastung sowie die Höchstzugkräfte vor und nach thermischer Belastung sind in Fig. 11 grafisch dargestellt. Der in Schälversuchen ermittelte Haftungswert bleibt trotz Stabilisatorzusatz auf einem hohen Niveau und beträgt noch ca. 94 % der Schälkraft der unstabilisierten haftungsprägnierten Probe. Die Ausgangsfestigkeit der stabilisierten, nicht gealterten Faser ist etwas höher als einer unstabilisierten Probe. 86 % dieser Festigkeit bleiben jedoch nach 168 Stunden Alterung bei 150 °C erhalten.

Beispiel 12:

[0049] 800 g eines Standard-Ansatzes einer Imprägnierlösung aus RF-Vorkondensat, wässriger SBR-Latex und Formaldehyd wird über Nacht nachkondensiert. Anschließend werden 90 g fester Harnstoff in die Imprägnierlösung eingerührt, so dass die Gesamtkonzentration von Harnstoff im Ansatz ca. 10 Gew.-% beträgt. Das Gemisch wird in der Anwesenheit von Harnstoff über Nacht nachkondensiert. Anschließend wird die Dispersion auf einer Technikumsanlage im Tauchverfahren auf einen Rayonkord der Konstruktion 1840 dtex x1 x2 bei Raumtemperatur aufgetragen, getrocknet, bei 150-200 °C vernetzt, anschließend getrocknet und ca. 125 m des imprägnierten Kords auf Papphülsen (Ø = 40 mm) umgespult. Die insgesamt aufgetragene Menge an Haftungsvermittler und Stabilisator beträgt ca. 7-8 Massen-%. Anschließend werden Alterungsversuche gemäß Methode D durchgeführt (168 Stunden in einer Weithalsflasche bei 150 °C). Die Haftungswerte vor thermischer Belastung sowie die Höchzugkräfte vor und nach thermischer Belastung sind in Fig. 11 grafisch dargestellt. Der in Schälversuchen ermittelte Haftungswert bleibt trotz Stabilisatorzusatz auf einem guten Niveau und beträgt noch ca. 85 % der Schälkraft der unstabilisierten haftungsimprägnierten Probe. Die Ausgangsfestigkeit der stabilisierten, nicht gealterten Faser ist etwas geringer als einer unstabilisierten Probe. 96 % dieser Festigkeit bleiben jedoch nach 168 Stunden Alterung bei 150 °C erhalten.

Patentansprüche

1. Cellulosische Faser beschichtet mit einer Harnstoff enthaltenden Stabilisatormischung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stabilisatormischung zusätzlich nicht-ionische Tenside und Antioxidantien aufweist und dass es sich bei den Tensiden um lineare oder verzweigte Polyethylenglykol-alkylether und/oder langkettige, lineare oder verzweigte Monoalkohole handelt.
2. Die cellulosische Faser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Antioxidantien um sterisch gehinderte Phenole handelt.
3. Die cellulosische Faser nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der cellulosischen Faser um eine Faser oder ein Filament handelt, das überwiegend aus Viskose, Lyocell oder aus einem polymeranalogen Derivat der Cellulose, wie z.B. Celluloseacetat oder Cellulosetriacetat, besteht.
4. Die cellulosische Faser nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Faser über ein Direktlöseverfahren, wie z.B. aus Lösungen in tertiären Aminoxiden oder ionischen Flüssigkeiten oder Phosphorsäureanhydrid, und anschließendes Ausfällen in geeigneten Koagulationsmedien, erhalten worden ist.
5. Die cellulosische Faser nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Faser über ein Regeneratverfahren, bei denen die Ausgangsviskose zunächst durch ein chemisches Überführen in eine lösliche Modifikation, wie z.B. ein Xanthogenat oder ein Carbamat, und anschließende Koagulation und Regeneration in geeigneten Bädern, erhalten worden ist.
6. Verfahren zum Beschichten von cellulosischen Faser oder Filamenten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosischen Fasern oder Filamente mit einer wässrigen Dispersion oder Lösung einer Stabilisatormischung enthaltend Harnstoff, in Kontakt gebracht werden und die so behandelten cellulosischen Fasern oder Filamente anschließend getrocknet und weiterverarbeitet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dispersion oder Lösung zusätzlich nicht-ionische Tenside und Antioxidantien aufweist und dass es sich bei den Tensiden um lineare oder verzweigte Polyethylenglykol-alkylether und/oder langkettige lineare oder verzweigte Monoalkohole handelt.
7. Das Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosischen Fasern oder Filamente mittels Hindurchleiten oder Besprühen oder über eine Präparationswalze mit der wässrigen Dispersion oder Lösung mit der Mischung in Kontakt gebracht werden.
8. Das Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Dispersion oder Lösung einen Feststoffgehalt von 10-30 Massen-% enthält.
9. Das Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reine, wasserfreie Stabilisatormischung 25 bis 60 Massen-% Harnstoff enthält.

10. Das Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reine, wasserfreie Stabilisatormischung 25 bis 60 Massen-% Polyethylenglykol(*n*- oder *iso*-)alkylether enthält.
11. Das Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** reine, wasserfreie Stabilisatormischung zusätzlich 5 bis 30 Massen-% langkettige *n*- oder *iso*-Alkohole enthält.
12. Das Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reine, wasserfreie Stabilisatormischung zusätzlich 1 bis 5 Massen-% Antioxidantien enthält.

Claims

1. Cellulosic fiber coated with a stabilizer mixture comprising a urea, **characterized in that** the stabilizer mixture further comprises non-ionic surfactants and antioxidants and that the surfactants are linear or branched polyethylene glycol alkyl ethers and/or long-chained linear or branched monoalcohols.
2. Cellulosic fiber according to claim 1, **characterized in that** the antioxidants are sterically-hindered phenols.
3. Cellulosic fiber according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the cellulosic fiber is a fiber or a filament comprised primarily of viscose, lyocell or an analogous polymer derivative of cellulose, such as cellulose acetate or cellulose triacetate.
4. Cellulosic fiber according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the cellulosic fiber was obtained by way of a direct solvent process such as from solutions in tertiary amine oxides or ionic liquids or phosphoric acid anhydride, followed by precipitation in suitable coagulation media.
5. Cellulosic fiber according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the cellulosic fiber was obtained by way of a regeneration process where the starting viscose was obtained initially by way of a chemical transition to a soluble modification such as a xanthate or a carbamate, followed by coagulation and regeneration in suitable baths.
6. Process for coating cellulosic fibers or filaments, **characterized in that** the cellulosic fibers or filaments are brought into contact with an aqueous dispersion or solution of a stabilizer mixture containing urea, and the cellulosic fibers or filaments so treated are then dried and further processed, **characterized in that** the dispersion or solution further comprises non-ionic surfactants and antioxidants and that the surfactants are linear or branched polyethylene glycol alkyl ethers and/or long-chained linear or branched monoalcohols.
7. Process according to claim 6, **characterized in that** the cellulosic fibers or filaments are brought into contact with the aqueous dispersion or solution with the mixture by way of passing through or spraying or using a preparation roller.
8. Process according to claim 7, **characterized in that** the aqueous dispersion or solution has a solids content of 10-30 % by mass.
9. Process according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the pure, anhydrous stabilizer mixture contains 25 to 60 % by mass of urea.
10. Process according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the pure, anhydrous stabilizer mixture contains 25 to 60 % by mass of polyethylene glycol(*n*- or *iso*-)alkyl ether.
11. Process according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the pure, anhydrous stabilizer mixture further contains 5 to 30 mass-% of long-chained *n*- or *iso*-alcohols.
12. Process according to one or more of the previous claims, **characterized in that** the pure, anhydrous stabilizer mixture further contains 1 to 5 % by mass of antioxidants.

Revendications

1. Fibre cellulosique revêtue d'un mélange stabilisateur contenant de l'urée, **caractérisée en ce que** le mélange stabilisateur comporte en outre des tensioactifs non ioniques et des antioxydants, et **en ce que** les tensioactifs sont des éthers alkyls de polyéthylène-glycol à chaîne linéaire ou ramifiée, et/ou des mono-alcools à chaîne longue, linéaire ou ramifiée.
2. Fibre cellulosique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les antioxydants sont des phénols à empêchement stérique.
3. Fibre cellulosique selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la fibre cellulosique est une fibre ou un filament qui est principalement constitué(e) de viscose, de Lyocell ou d'un autre dérivé polymère analogue de la cellulose comme, par exemple, de l'acétate de cellulose ou du triacétate de cellulose.
4. Fibre cellulosique selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la fibre cellulosique a été obtenue au moyen d'un procédé par dissolution directe, comme, par exemple, à partir de solutions dans des oxydes d'amines tertiaires ou des liquides ioniques ou encore de l'anhydride phosphorique, et précipitation ultérieure dans des milieux de coagulation appropriés.
5. Fibre cellulosique selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la fibre cellulosique a été obtenue au moyen d'un procédé de régénération, lors duquel la viscose de départ a d'abord subi une transformation chimique en une forme modifiée soluble, comme, par exemple, un xanthogénate ou un carbamate, suivie d'une coagulation et d'une régénération dans des bains appropriés.
6. Procédé de revêtement de fibres ou filaments cellulosiques, **caractérisé en ce que** l'on met les fibres ou filaments cellulosiques en contact avec une dispersion ou solution aqueuse d'un mélange stabilisateur contenant de l'urée, avant de faire sécher et traiter les fibres ou filaments cellulosiques ainsi préparé(s), **en ce que** la dispersion ou solution aqueuse comporte en outre des tensioactifs non ioniques et des antioxydants, et **en ce que** les tensioactifs sont des éthers alkyls de polyéthylène-glycol à chaîne linéaire ou ramifiée, et/ou des mono-alcools à chaîne longue, linéaire ou ramifiée.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on met les fibres ou filaments cellulosiques en contact avec le mélange par trempage ou aspersion, ou par l'intermédiaire d'un rouleau de préparation imprégné avec la dispersion ou solution aqueuse.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la dispersion ou solution aqueuse présente une teneur en matières solides de 10 % à 30 % en masse.
9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange stabilisateur, à l'état pur et anhydre, contient 25 % à 60 % en masse d'urée.
10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange stabilisateur, à l'état pur et anhydre, contient 25 % à 60 % en masse d'éthers *n*-alkyls ou *iso*-alkyls de polyéthylène-glycol.
11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange stabilisateur, à l'état pur et anhydre, contient en outre 5 % à 30 % en masse de *n*-alcools ou d'*iso*-alcools.
12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange stabilisateur, à l'état pur et anhydre, contient par ailleurs 1 % à 5 % en masse d'antioxydants.

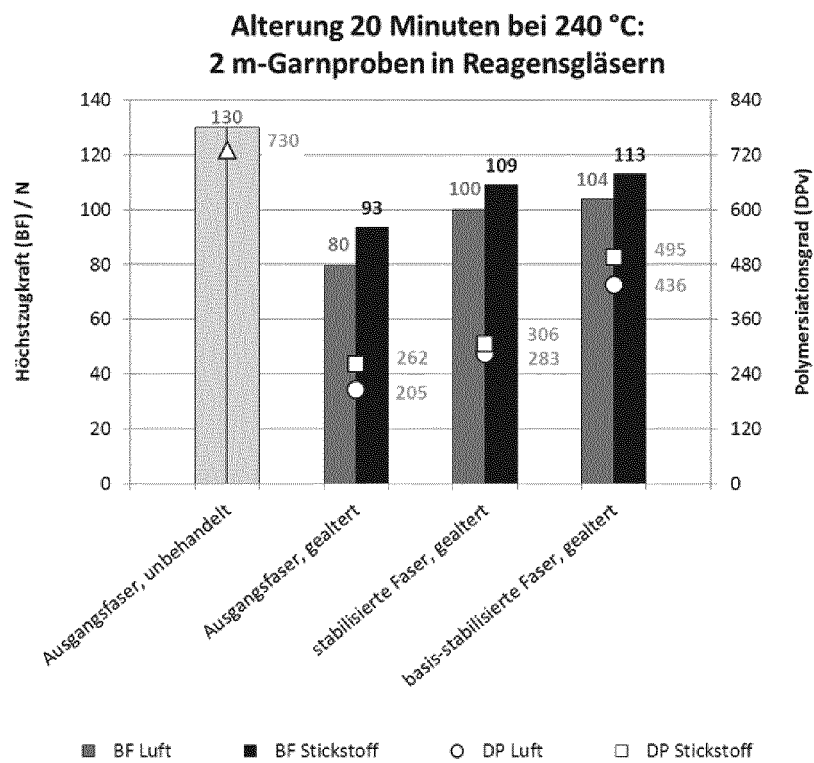


Fig. 1: Kurzzeitalterung von 2440 dtex-Fasern bei 240 °C unter Luft und Stickstoff.

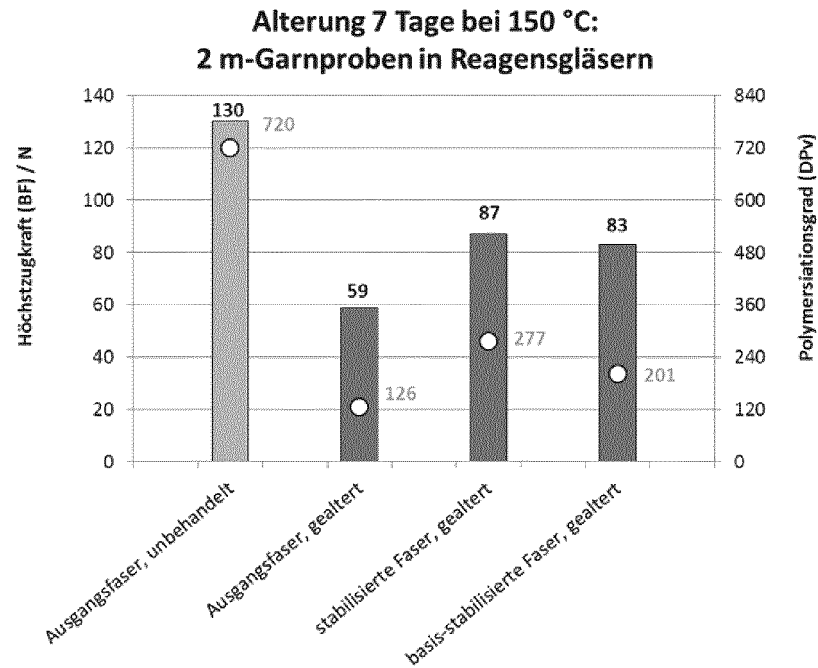


Fig. 2: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 7 Tage bei 150 °C unter Luft.

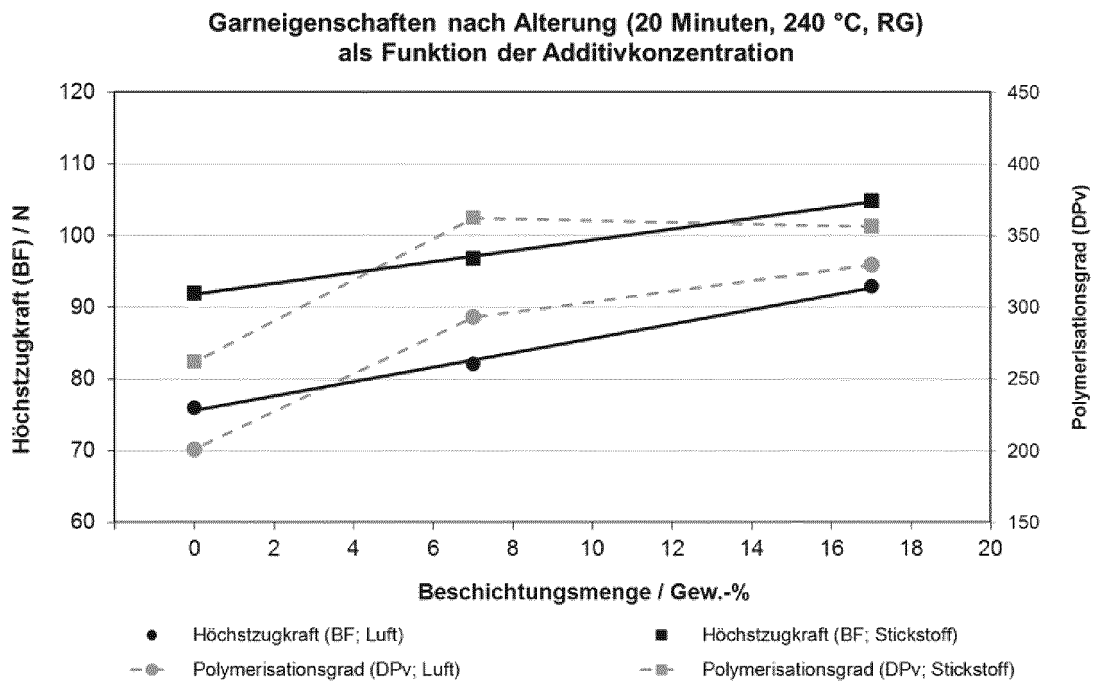


Fig. 3: Kurzzeitalterung von 2440 dtex-Fasern bei 240 °C unter Luft und Stickstoff.

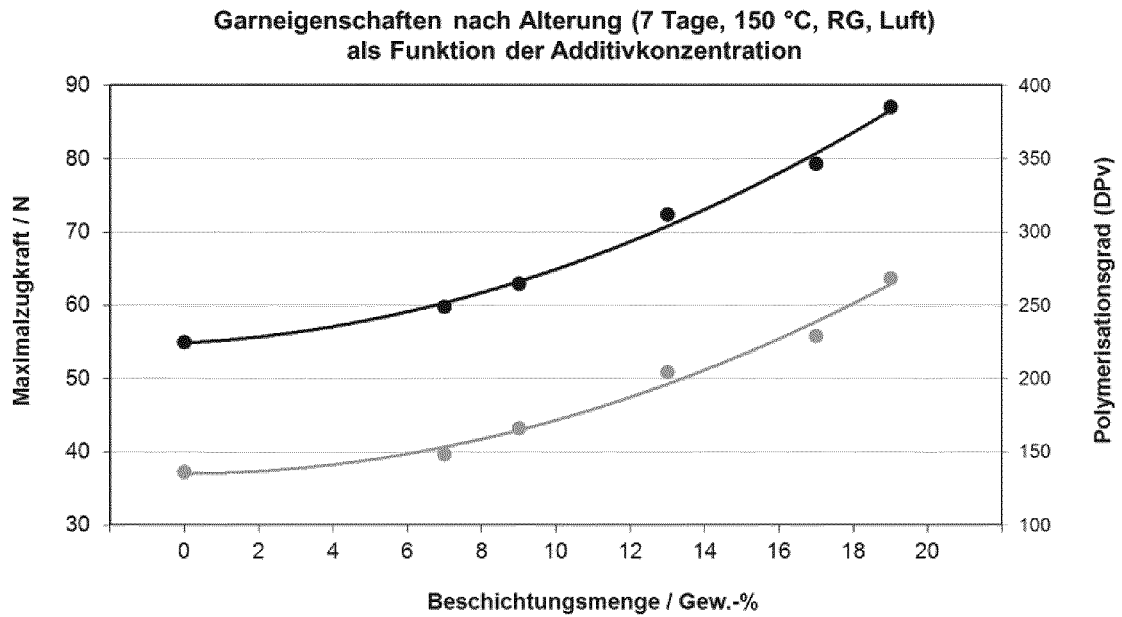


Fig. 4: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 7 Tage bei 150 °C unter Luft.

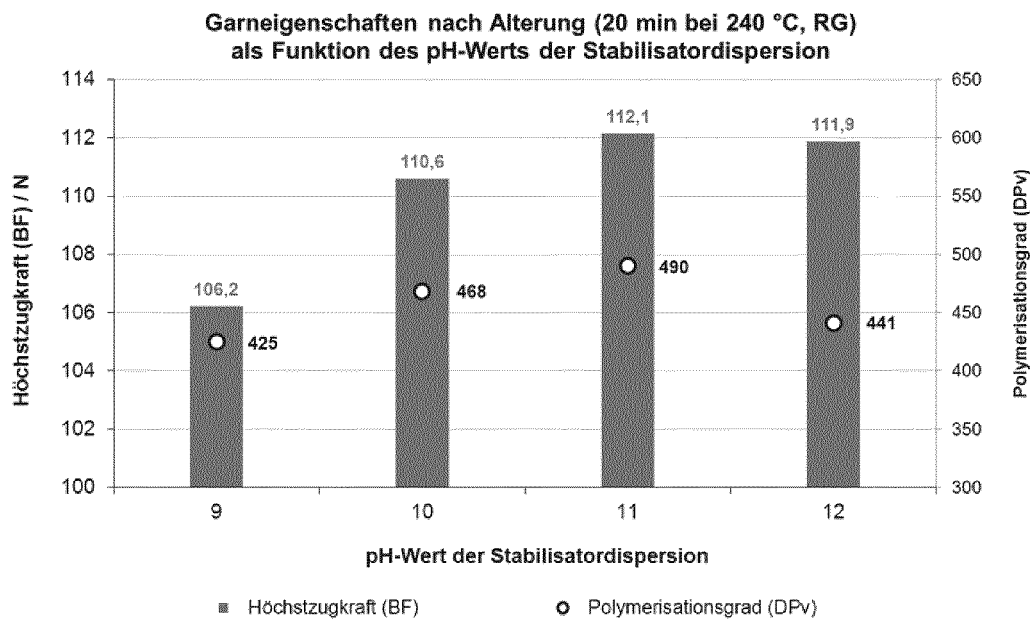


Fig. 5: Kurzzeitalterung von 2440 dtex-Fasern bei 240 °C unter Luft.

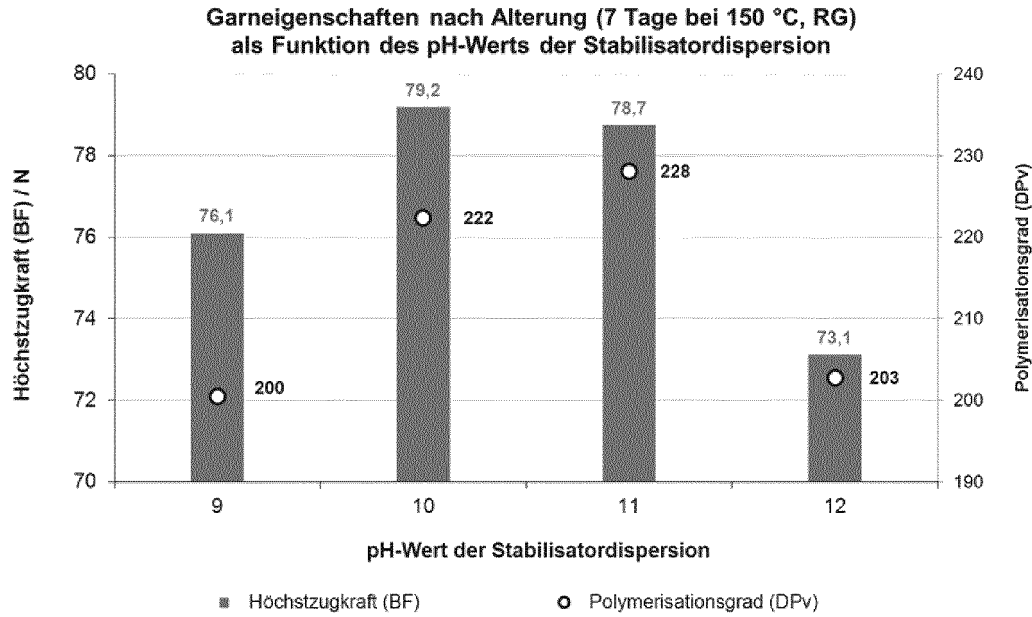


Fig. 6: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 7 Tage bei 150 °C unter Luft.

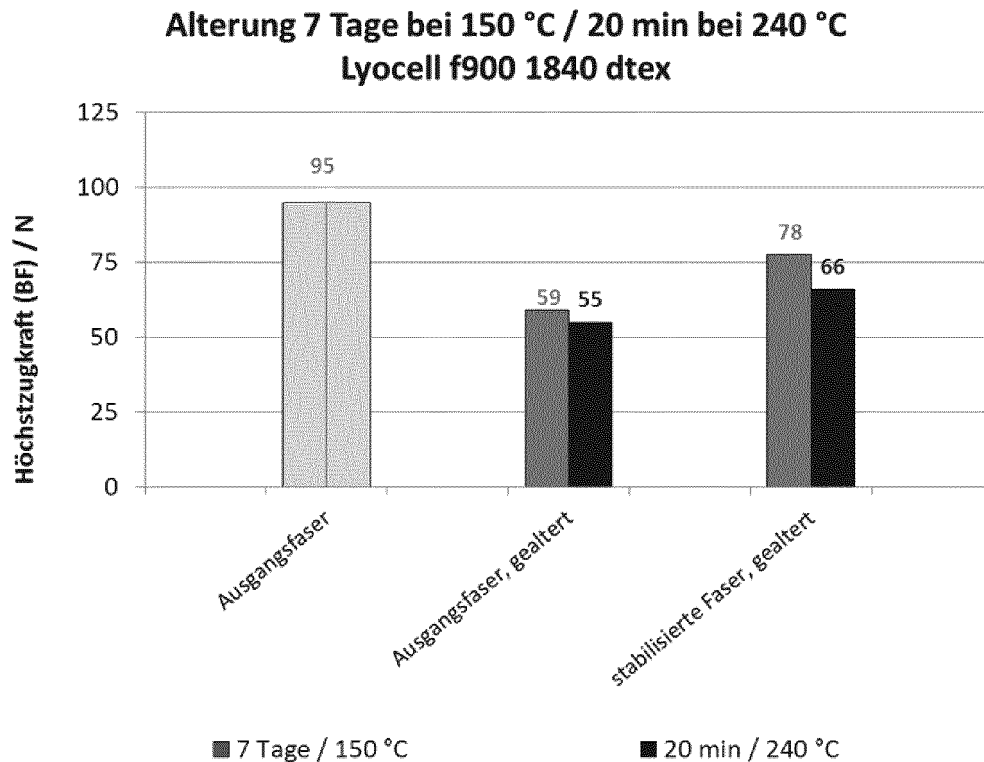


Fig. 7: A) Langzeitalterung von Lyocell-Fasern für 7 Tage bei 150 °C unter Luft (dunkelgrau). B) Kurzzeitalterung von Lyocell-Fasern für 20 min bei 240 °C unter Luft (schwarz).

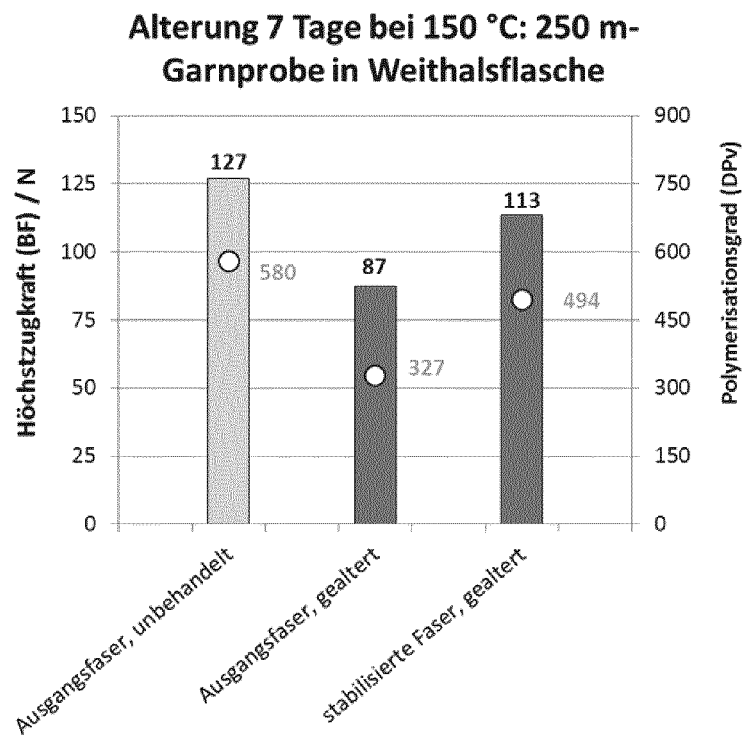


Fig. 8: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 7 Tage bei 150 °C unter Luft.

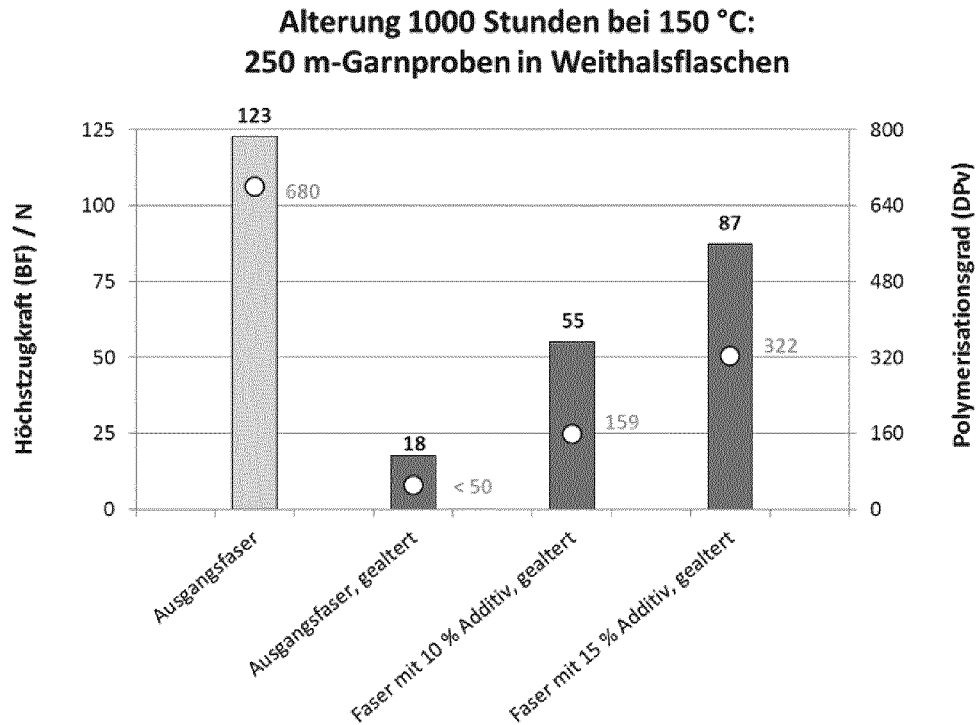


Fig. 9: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 1000 Stunden bei 150 °C unter Luft.

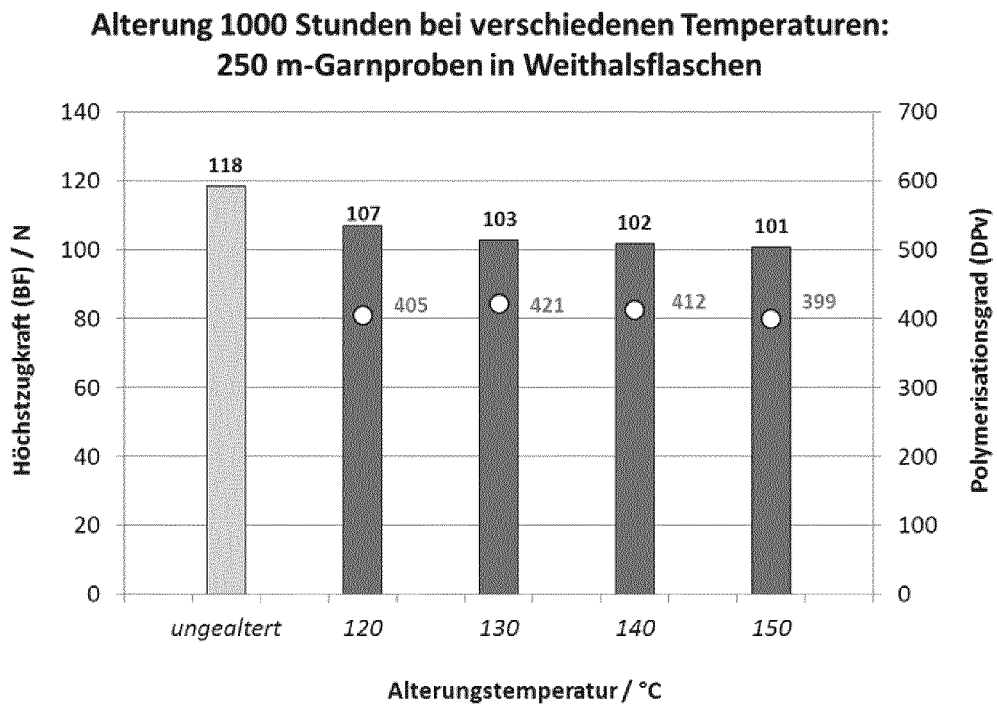


Fig. 10: Langzeitalterung von 2440 dtex-Fasern für 1000 Stunden bei 120, 130, 140 und 150 °C unter Luft.

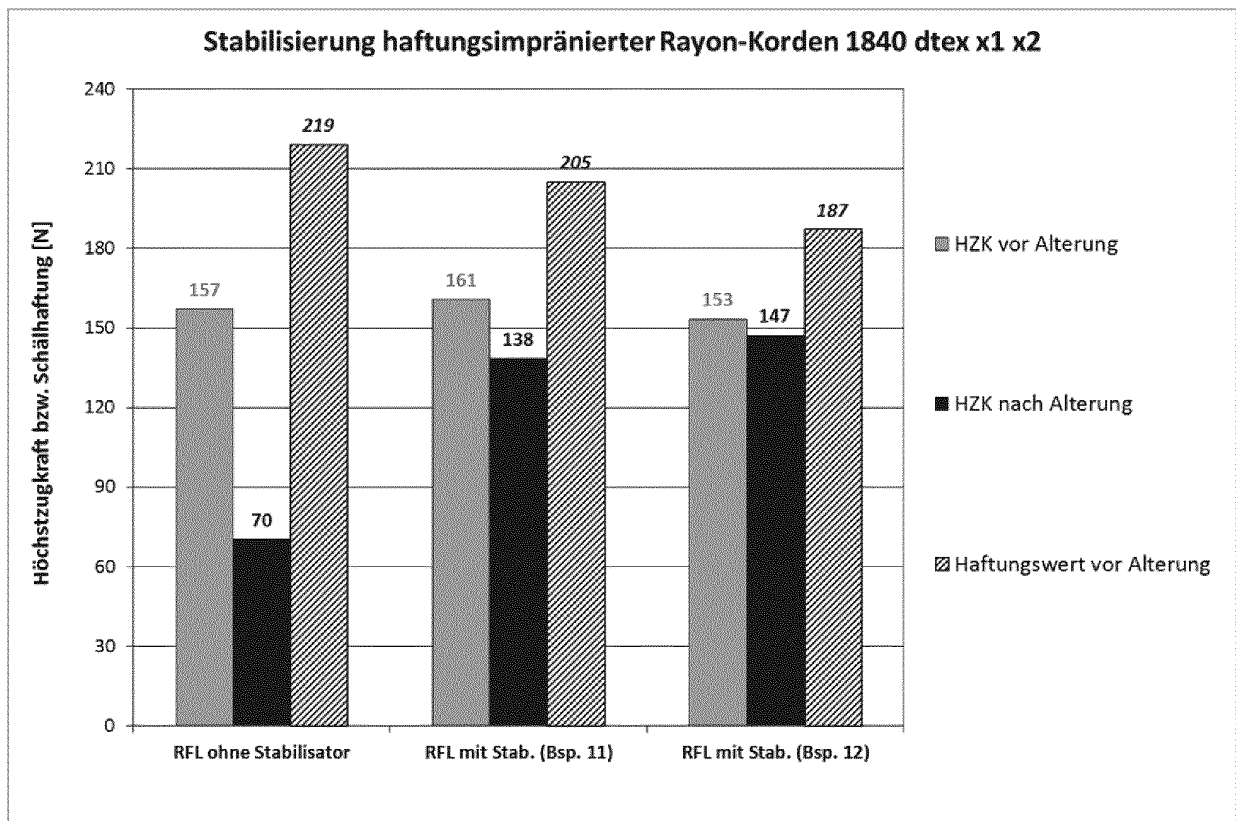


Fig. 11: Höchstzugkräfte (grau) und Haftungen im Schälversuch (schraffiert) von haftungsimprägnierten Rayon-Fasern der Konstruktion 1840 dtex x1 x2. In Folge Langzeitalterung von für 1 Woche (168 Stunden) bei 150 °C unter Luft (Alterungsmethode D) und anschließende Bestimmung der Restzugkraft (schwarz)

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2278285 A [0007]
- GB 801300 A [0008]