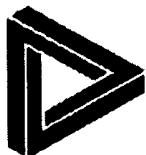


(19)



österreichisches  
patentamt

(10)

AT 502 743 A1 2007-05-15

(12)

## Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer:

A 2028/2005

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>:

D01F 2/00 (2006.01),

(22) Anmeldetag:

19.12.2005

D06M 11/79 (2006.01),

(43) Veröffentlicht am:

15.05.2007

C08L 1/02 (2006.01),

C08K 3/34 (2006.01)

(30) Priorität:

26.08.2005 AT A 1407/05 beansprucht.

(73) Patentanmelder:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT  
A-4860 LENZING (AT)

(54) **CELLULOSISCHER FORMKÖRPER, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND  
DESSEN VERWENDUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen cellulosischen Formkörper, enthaltend einen Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff, wobei der Tonbestandteil des Nanoverbundstoffs ein Material, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, umfasst.



Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen cellulosischen Formkörper, enthaltend einen Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff, wobei der Tonbestandteil des Nanoverbundstoffs ein Material, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, umfasst.

(Fig. 1)

004.000:

L 404-8665

1

Cellulosischer Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen cellulosischen Formkörper, ein Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendungen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf Lyocellfasern mit verbesserten flammenhemmenden Eigenschaften.

Lyocellfasern sind Cellulosefasern, die durch das sogenannte "Aminoxid-" oder "Lyocell-verfahren" hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird die Cellulose ohne Ausbildung eines Derivats direkt in einem wässrigen tertiären Aminoxid gelöst, und die Lösung wird versponnen. Solche Fasern werden auch als "lösungsmittelgesponnene" Fasern bezeichnet. „Lyocell“ ist der von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of Man made Fibers) vergebene Gattungsname für Cellulosefasern, welche dadurch hergestellt werden, dass Cellulose ohne Ausbildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst wird und aus dieser Lösung Fasern mittels eines Trocken-Nass-Spinnverfahrens oder eines Melt-Blown-Verfahrens extrudiert werden. Unter einem organischen Lösungsmittel wird dabei ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden. Als organisches Lösungsmittel wird derzeit N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) im kommerziellen Umfang verwendet.

Bei diesem Verfahren wird die Lösung der Cellulose üblicherweise mittels eines Formwerkzeugs extrudiert und dabei ausgeformt. Die ausgeformte Lösung gelangt über einen Luftspalt in ein Fällbad, wo der Formkörper durch Ausfällen der Lösung erhalten wird. Der Formkörper wird gewaschen und gegebenenfalls nach weiteren Behandlungsschritten getrocknet. Ein Verfahren zur Herstellung von Lyocellfasern ist z.B. in der US-A 4,246,221 beschrieben. Lyocellfasern zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit, ein hohes Nassmodul und eine hohe Schlingenfestigkeit aus.

Das Lyocellverfahren kann auch zur Herstellung von anderen Formkörpern, wie z.B. Folien, Blättern oder Membranen, oder zur Herstellung von Schwämmen eingesetzt werden.

Im Stand der Technik wurden zahlreiche Versuche hinsichtlich einer Modifikation von Cellulose-Formkörpern wie z.B. Fasern unternommen, um ihnen flammenhemmende Eigenschaften zu verleihen.

NACHGEREICHT

Bezüglich Formkörpern, die gemäß dem Aminoxidverfahren hergestellt werden, wie z.B. Lyocellfasern, offenbart die WO 93/12173 phosphorhaltige Triazinverbindungen und deren Verwendung, einschließlich der Verwendung bei Celluloselösungen in tertiären Aminoxiden.

Die WO 94/21724 beschreibt phosphorhaltige Flammenschutzmittel. Deren Verwendung bei Lyocellfasern wird ebenfalls erwähnt.

Die WO 94/26962 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer flammenhemmenden Lyocellfaser. Bei diesem Verfahren wird während des Herstellungsprozesses der Fasern, und zwar vor dem Trocknen der Fasern, ein Flammenschutzmittel hinzugefügt.

Gemäß der WO 96/05356 werden textile Materialien, die Lyocellfasern enthalten, mit phosphor- und stickstoffhaltigen Verbindungen behandelt.

Die WO 97/02315 offenbart die Herstellung einer flammenhemmenden Lyocellfaser, wobei ein cyclisches Phosphinoxid zur Spinnlösung hinzugefügt wird.

Die DE 44 26 966 erwähnt allgemein die Zugabe von Füllmassen zu Lyocellfasern, wobei die Füllmassen in großen Mengen hinzugefügt werden.

Die WO 96/27638 erwähnt ganz allgemein Silicate als Flammeschutzmittel, die zu einer Lyocell-Spinnlösung hinzugefügt werden können.

Die WO 04/081267 offenbart modifizierte Fasern, welche gemäß dem Aminoxidverfahren hergestellt wurden und zu denen keramische Oxide, vorzugsweise Siliciumdioxid, hinzugefügt werden.

Vorbach et al. erwähnen in zwei Publikationen mit dem Titel „Herstellung keramischer Hohlmembranen und -filamente nach dem Lyocell-Verfahren“ in Keramische Zeitschrift 50 (3) 1998, S. 176-179, und „Keramische Hohlmembranen, Filamente und Strukturwerkstoff auf Basis des Alceru-Verfahrens“ in Technische Textilien (41), 1998, S. 188-193, porenbildende Materialien, die cellulischen Formkörpern beigelegt werden können, einschließlich Aluminiumsilikaten. Gemäß dem geoffneten Verfahren dient Cellulose nur als Trägerpolymer, das anschließend zur Bildung eines keramischen Formkörpers ausgebrannt wird.

Die WO 03/24890 bzw. die WO 03/24891 offenbaren die Zugabe von Aluminiumsilicaten zu Aminoxid-Cellulose-Spinnlösungen zur Herstellung keramischer Fasern.

Die WO 00/53833 offenbart die Verwendung von Aluminiumsilicaten in einem Verfahren zur Herstellung von Bikomponentenfasern. Der Zweck des in diesem Dokument geoffenbarten Verfahrens ist wiederum die Herstellung keramischer Formkörper.

Die obenstehenden Verfahren haben mehrere Nachteile: Einige der bekannten Verfahren sind teuer oder umfassen die Verwendung von Substanzen, die von einem ökologischen Standpunkt aus betrachtet bedenklich sind. Viele der bisher veröffentlichten Verfahren lassen sich mit den Anforderungen eines kontinuierlichen Faserherstellungsverfahrens nicht vereinbaren. Aus diesem Grund hat bisher keiner der obenstehenden Vorschläge die Stufe der Massenproduktion erreicht.

Daher besteht der Wunsch nach einem flammenhemmenden cellulosischen Formkörper, insbesondere einer Faser, die wirtschaftlich herzustellen ist, wobei hinsichtlich des eingesetzten Flammenschutzmittels keine physiologischen oder ökologischen Bedenken bestehen und beim Überführen des Herstellungsprozesses in eine Massenproduktion keine Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Diese Aufgabe wird durch einen cellulosischen Formkörper erfüllt, welcher einen Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff enthält, wobei der Formkörper dadurch gekennzeichnet ist, dass der Tonbestandteil des Nanoverbundstoffs ein Material, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, umfasst.

Beim erfindungsgemäßen Formkörper ist der Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff nicht nur an der Oberfläche des Cellulosekörpers vorhanden, sondern auch in der gesamten cellulosischen Matrix des Formkörpers verteilt. Dies wird durch das Einbauen des Hectorit-Tonmaterials im cellulosischen Formkörper erreicht. Der Fachmann ist sich der Möglichkeiten des Einbaus von Materialien in cellulosischen Formkörpern, wie z.B. des Hinzufügens der Materialien zu einer Celluloseslösung vor der Ausformung oder zu einem Vorläufer dieser Lösung, wie z.B. zu einer Cellulosesuspension in einem Cellulosesolutionsmittel, bewusst.

Unter dem Begriff "unmodifizierter Ton" ist ein Ton zu verstehen, der nicht chemisch vorbehandelt wurde.

Unter dem Begriff "hydrophil modifizierter Ton" ist ein Ton zu verstehen, der mit Mitteln vorbehandelt wurde, welche dem Ton hydrophile Eigenschaften verleihen bzw. die bestehenden hydrophilen Eigenschaften des Tons verstärken.

Es ist bekannt, sogenannte "Nanoverbundstoffe" von Tonen und Polymeren herzustellen, wobei der Ton mit der Polymermatrix innig vermischt wird. Zur Herstellung solcher Nanoverbundstoffe ist es häufig notwendig, das Tonmaterial mit hydrophoben organischen Kationen, wie z.B. Alkylammoniumkationen, vorzubehandeln. Durch eine solche Vorbehandlung werden die Schichten von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, die den Ton bilden, abgeschält, und die hydrophoben Eigenschaften, die den Tonschichten verliehen wurden, machen den Ton mit verschiedenen Polymeren kompatibel.

Okamoto M. bietet einen guten Überblick über die Technologie der Polymer/Ton-Nano-verbundstoffe in einem Bericht in der "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Hrsg. H.S. Nalwa, Band 8, S. 791-843, American Scientific Publishers 2004.

Nanoverbundstoffe von Tonen und Polymeren weisen bekanntermaßen verbesserte flammenhemmende Eigenschaften auf, wie zum Beispiel eine erhöhte Zerfallstemperatur und verbesserte Kohlenausbeuten.

X. Liu et al. beschreiben in einem Vortrag mit dem Titel "Cellulose/Clay Nanocomposites", der während der zweiten „International Conference on Eco-Composites“ am 1.-2. September 2003, Queen Mary, University of London, Großbritannien, gehalten wurde, das Hinzufügen eines Montmorillonit-Tons (Cloisite 30B von Fa. Southern Clay), bei dem es sich um einen mit organischen Kationen (Methyl-Talg-bis(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid-Montmorillonit) modifizierten Ton handelt, zu einer Celluloselösung in NMMO. Die Lösung wird zu einer Folie gegossen, welche danach durch Eintauchen in Wasser zum Koagulieren gebracht wird.

In mehreren Publikationen ("Preparation of Cotton/Clay Nanocomposites", Polymer Preprints 2002, Band 43(2), 1279-1280; "Preparation and Thermal Analysis of Cotton-Clay Nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci., Band 92, 2125-2131 (2004); "Cellulose-Based Nanocomposites: "Fiber Production and Characterization" Polymeric Materials: Science and Engineering 2004, Band 90, 40-50; "Laboratory Scale and Nonwovens Production of Cellulose/Clay Nanocomposites", Polymeric Materials: Science and Engineering 2004, Band 91, 532-533; US 6,893,492 B2 und WO 2005/026429 A2) beschreiben White et al. die Herstellung von Cellulose-Nanoverbundstoffen, die bis zu 15% Montmorillonit umfassen.

Gemäß diesen Publikationen wird Montmorillonit, der mit organischen Kationen vorbehandelt wurde, in 50%igem NMMO dispergiert. Cellulosematerial wird zu dieser Dispersion hinzugefügt, und eine Lösung wird hergestellt. Es ist beschrieben, dass die Lösung über eine automatische Spritzenpumpe extrudiert wird, um Fasern zu bilden. Gemäß diesen Publikationen ist eine Vorbehandlung des Montmorillonit-Tons mit einem Alkylammoniumkation, wie z.B. einem Dodecylammoniumsalz, zwingend erforderlich.

Die JP-A 2002-346509 offenbart geformte Körper, die Cellulose und unter anderem Montmorillonit enthalten, indem Montmorillonit in Viskose eingemischt und die Cellulose mit Schwefelsäure regeneriert wird. Ein geformter Körper, der 25% - 75% anorganische(n) Füllstoffe/Ton enthält, wird für die Verwendung als Celluloseträger zur Abfallbeseitigung beansprucht.

Im Konferenzvortrag "Biodegradable film nanocomposites based on cellulose and starch", der von Golova, L.K.; Kuznetsova, L.K.; Korolev, Yu.M.; Kulichikhin, V.G. (veröffentlicht in: Hrsg.: Bondar, V.A. Efiry Tsellyulozy i Krakhmala: Sintez, Svoistva, Primenenie, Materialy Yubileinoi Vserossiiskoi Nauchno-Tekhnicheskoi Konferentsii s Mezhdunarodnym Uchastiem, 10. Suzdal. Russische Föderation, 5.-8. Mai 2003, 287-290, Verleger: Izdatel'stvo "Posad", Vladimir, Russland) gehalten wurde, ist das Einmischen von Montmorillonit entweder in der Natriumform oder in der Form von hydrophob modifiziertem Montmorillonit (Cloisite 20 A, Hersteller Southern Clay, wobei es sich um einen Montmorillonit handelt, der mit Dimethyl-dihydriertem quartärem Talg-Ammoniumchlorid modifiziert ist) in eine Cellulose-NMMO-Lösung geoffenbart.

Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, dass es möglich ist, einen cellulosischen Formkörper, wie z.B. eine Faser, mit verbesserten flammenhemmenden Eigenschaften herzustellen, indem im Formkörper ein Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff gebildet wird, welcher Nanoverbundstoff einen unmodifizierten Hectorit-Ton (d.h. einen Hectorit-Ton, der überhaupt nicht chemisch vorbehandelt wurde) oder einen hydrophil modifizierten Hectorit-Ton (d.h. einen Hectorit-Ton, der mit hydrophilen Mitteln, z.B. einem Glucosammoniumsalz, vorbehandelt wurde, im Gegensatz zu einer Behandlung mit hydrophoben Kationen wie z.B. den obenstehend erwähnten Alkylammoniumsalzen) umfasst.

Insbesondere wurde festgestellt, dass Hectorit, ein Ton der Smectit-Gruppe, nicht nur ohne jegliche chemische Vorbehandlung erfolgreich in einem cellulosischen Formkörper eingebaut werden kann, wodurch ein Cellulose/Hectorit-Nanoverbundstoff gebildet wird,

sondern diesem Formkörper auch verbesserte flammenhemmende Eigenschaften verleiht, die denen von cellulosischen Formkörpern, welche vorbehandelten Montmorillonit-Ton umfassen, überlegen sind.

Bei der vorliegenden Erfindung werden synthetische Hectoritarten natürlich vorkommenden Hectoritarten vorgezogen.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des Tonbestandteils im erfindungsgemäßen Formkörper 5 bis 40 Gew.% des Formkörpers.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wurde der Formkörper aus einer Celluloselösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid hergestellt. Dies bedeutet, dass der cellulose Formkörper durch das Lyocellverfahren hergestellt wurde. Das tertiäre Aminoxid ist vorzugsweise NMMO.

Der Formkörper kann in Form einer Filamentfaser, einer Stapelfaser, einer Folie oder einer Membran vorliegen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Lyocell-Stapelfaser, die einen Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff mit unmodifiziertem Hectorit-Ton als Tonbestandteil enthält.

Formkörper in Form von Fasern können in Garne, gewebte Produkte, wie z.B. Gewebe, Gestricke, und nichtgewebte Produkte weiterverarbeitet werden.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Cellulose-Formkörpers, bei dem das Lyocellverfahren zur Anwendung kommt, umfasst die folgenden Schritte:

- a) das Bereitstellen von Cellulose
- b) das Herstellen einer Mischung der Cellulose mit einem wässrigen tertiären Aminoxid
- c) das Umwandeln der Mischung in eine Celluloselösung im wässrigen tertiären Aminoxid
- d) das Ausformen der Lösung mittels eines Formwerkzeugs
- e) das Fällen der Lösung in einer Fällflüssigkeit,

und ist dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Schritte a) bis c) in Gegenwart eines Materials, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, durchgeführt wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann das Tonmaterial beispielsweise

- zu einem Cellulosebrei als Ausgangsmaterial des Schritts a)
- während des Vorbereitens der Cellulosesuspension in NMMO oder zur bereits vorbereiteten Suspension (Schritt b) oder
- während des Auflösens der Cellulose oder zur Celluloselösung in NMMO (Schritt c) hinzugefügt werden.

Dem Fachmann ist wohlbekannt, wie ein Material in einem der Schritte a) bis c) hinzugefügt werden kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) eine erste Suspension des Tons im wässrigen tertiären Aminoxid hergestellt wird und dass die Cellulose zu dieser Suspension hinzugefügt wird, um eine zweite Suspension zu bilden, die danach zu einer Lösung weiterverarbeitet werden kann.

Als wässriges tertiäres Aminoxid wird vorzugsweise NMMO verwendet.

Beim Dispergieren des Tons im wässrigen tertiären Aminoxid werden vorzugsweise hohe Scherkräfte auf den Ton aufgebracht. Dies kann beispielsweise durch Zubereitung der Dispersion in einem Ultra-Turrax®-Mischer bewerkstelligt werden.

Der Anteil des Tons in der Dispersion beträgt vorzugsweise 1 bis 4 Gew.% der Dispersion.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Verteilen von unmodifiziertem Hectorit-Ton in einem wässrigen NMMO, enthaltend 60 bis 84 Gew.% NMMO, mittels eines Ultra-Turrax®-Mischers, danach das Hinzufügen der erforderlichen Cellulosemenge und das Bilden einer Suspension, die sowohl die Cellulose als auch den Hectorit-Ton enthält, und das Bilden einer Lösung aus dieser Suspension durch an sich wohlbekannte Verfahren.

Der erfindungsgemäße cellulosische Formkörper besitzt verbesserte flammenhemmende Eigenschaften, wie z.B. Widerstand gegenüber Entzündung.

Folglich ist der cellulosische Formkörper gemäß der vorliegenden Erfindung, insbesondere in Form einer Lyocell-Stapelfaser, als flammenhemmender Gegenstand nützlich, und zwar in Anwendungen, bei denen verbesserte flammenhemmende Eigenschaften erforderlich sind.

Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen cellullosischen Formkörpers umfassen die Verwendung als Bestandteil von Möbelgegenständen (einschließlich gepolsterter Schlafprodukte wie z.B. Matratzen, Futons und Matratzenunterlagen), Sperrsichten in Möbeln (einschließlich Sperrsichten zwischen dem äußeren Stoff und der inneren Füllung von Matratzen und Polstersesseln, Matratzendecken, Matratzenkissen, Faserwickeln und Hüllmaterial), auf Betten liegenden Produkten (wie z.B. Schlafkissen, Bettdecken, Schlafdecken, Pölstern, Zierbettdecken, Steppdecken, Faserfüllung), Möbeln mit Stoffbahnen, Wandplatten, Verstärkungen für Vorhänge und Teppiche, Vorhängen, Draperien, Schutzkleidung, Oberflächenmaterialien von Fahrzeuginnenausstattungen, Lärmmaterialien in Fahrzeugen, Teppichen, Transport-Auflageflächen, Textil- und Vliesprodukten in elektronischen Geräten (z.B. Filzbezügen unter Tastaturen), Bettlaken, Spannbettlaken, Bettbezügen, Bettwäsche, Handtüchern, Decken in Flugzeugen, Bekleidung (wie z.B. T-Shirts, Unterwäsche, Oberbekleidung, Hosen, Hemden, Socken), Tapeten, Isoliermaterial in Wohnungen, Arbeitskleidung, Lärmmaterialien für Haushaltsgeräte, Zierstoffen, Schalldämmung für Bodenbeläge, Nachtbekleidung von reduzierter Entflammbarkeit, Kabelumhüllungen, Filtern für Klimaanlagen, militärischen Uniformen und militärischer Bekleidung, Zelten, Markisen, Kinderkleidung, leichten Stoffen, Bekleidung für Bohrinseln und ähnlicher Bekleidung, Lampenschirmen und/oder als Verstärkungsfasern wie z.B. in Kunststoffmaterialien, z.B. in Polypropylen.

Der erfindungsgemäße cellulose Formkörper kann - insbesondere wenn er die Form einer Faser aufweist - in Form einer Mischung mit anderen Fasertypen vorliegen, vor allem mit von Natur aus schwer entflammabaren Fasern wie z.B. Glas, Kohlenstoff, Polyphenylbenzobisoxazol, Polybenzimidazol, Poly(p-phenylenbenzothiazolen), Para-Aramid, Meta-Aramid, Fluorkohlenstoffen, Polyphenylsulfiden, Melaminen, Polyimiden, Polyamideimiden, teilweise oxidiertem Polyacrylonitril, voroxidierten Fasern, Novoloiden, chlorpolymeren Fasern wie z.B. jenen, die Polyvinylchlorid, Polyvinyliden-Homopolymere und -Copolymere enthalten, Modacrylfasern, die Vinylchlorid- oder Vinyliden-Copolymer-Varianten von Acrylonitrilfaser sind, Fluorpolymerfasern wie z.B. Polytetrafluorethylen oder Polyvinylidenfluorid, flammenhemmenden Viskosespinnfasern wie z.B. Kunstseidefasern, die eine Phosphorverbindung, Siliciumdioxid oder Aluminiumsilicat-modifiziertes Siliciumdioxid enthalten.

Weiters kann eine erfindungsgemäße Cellulosefaser in einer Mischung mit Naturfasern wie z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Kenaf, Ramie, Zellstoff, Wolle, Seide, Mohair oder Kaschmir oder mit künstlich hergestellten Fasern wie z.B. Viskoseseide, polynesischer

Kunstseide, Chemie-Kupferseide, Lyocell, Celluloseestern wie z.B. Celluloseacetat, Polyamiden wie z.B. Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 11, Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polytetramethylene-terephthalat, Copolyestern, Polyurethanfasern, Polyvinylalkoholfasern, Polyolefinen wie z.B. Polypropylen oder Polyethylen, Polylactiden oder Acrylharzderivaten vorliegen.

Die Fasern, die zum Vermischen mit der erfindungsgemäßen Cellulosefaser verwendet werden, können durch die Verwendung flammenhemmender Chemikalien flammenhemmend gemacht werden. Flammenhemmende Mittel, die gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Borate wie z.B. Borsäure, Zinkborat oder -borax, Sulfamate, Phosphate wie z.B. Ammoniumpolyphosphat, organische Phosphorverbindungen, halogenierte Verbindungen wie z.B. Ammoniumbromid, Decabrom-diphenyloxid oder Chlorparaffin, anorganische Hydroxide wie z.B. Aluminium- oder Magnesiumhydroxid, Antimonverbindungen, Stickstoffverbindungen und Siliciumdioxid oder Silicate, ohne darauf beschränkt zu sein.

Weiters können Fasern, die mit einer intumeszenten Verbindung wie z.B. Melamin, Pentaerythrit, Fluorkohlenstoff, Graphit, phosphatisiertem Melamin, borsaurem Melamin, Zuckerstoffen und Polyolen behandelt wurden, mit der erfindungsgemäßen Faser vermischt werden.

Die erfindungsgemäße Faser kann in einer Mischung vorliegen, die nur einen oder mehrere der obenstehend aufgelisteten Fasertypen enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf einen textilen Gegenstand, der eine erfindungsgemäße Cellulosefaser enthält.

Bei dem erfindungsgemäßen textilen Gegenstand kann die Cellulosefaser, wie obenstehend erwähnt, in einer Mischung mit einem anderen Fasermaterial vorliegen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße textile Gegenstand dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefaser in einer Mischung mit Polyesterfaser vorliegt, wobei das Verhältnis von Cellulosefaser zu Polyesterfaser in der Mischung von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise von 3:7 bis 7:3, reicht.

Es kann gezeigt werden, dass eine Fasermischung, die nur etwa 30% erfindungsgemäße Cellulosefaser und etwa 70% nicht modifizierte Polyesterfaser enthält, im Vergleich zu einer

100%-Polyesterfaser einen erheblich verbesserten Widerstand gegenüber Entzündung und eine niedrigere Brenngeschwindigkeit aufweist.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung detaillierter beschrieben.

Beispiele:

Produktionsbeispiel 1 – diskontinuierliche Produktion

Bei diesem Beispiel wurde synthetisches Hectorit vom Typ „Optigel SH“ (Fa. Südchemie) verwendet. Dabei handelt es sich um einen Hectorit-Ton, der nicht modifiziert wurde.

Eine Dispersion, enthaltend 3,6 Gew.% Hectorit-Ton in 78%igem wässrigem NMMO, wurde in einem Hochschermischer (Ultra-Turrax® Typ T50, Fa. IKA Maschinenbau, Janke & Kunkel, DE) hergestellt, indem die Bestandteile 1 Stunde lang mit 8000 U/min vermischt wurden.

Cellulosebrei (Typ “Bahia”, SCAN-Viskosität 400) wurde in einem Mischer zu dieser Dispersion hinzugefügt. Die Mischung wurde bei 80°C eine Stunde lang gerührt. Danach wurde bei 95°C Wasser abdestilliert, um eine Spinnlösung, enthaltend 13% Cellulose, 3% Hectorit-Ton, 11% Wasser und 76% NMMO, herzustellen.

Nach dem Filtern wurde die Spinnlösung durch ein an sich bekanntes Düsen-Nassspinnverfahren unter Verwendung einer Spinndüse mit 247 Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 160 µm zu Fasern versponnen, und zwar mit einem Ausstoß von 0,045 g Spinnlösung pro Spinnloch pro Minute, einem Luftspalt von 20 mm Länge und einem 25% wässriges NMMO enthaltenden Fällbad. Das Denier der Fasern betrug 6,7 dtex.

Produktionsbeispiel 2 – Kontinuierliche Produktion in einer halbkommerziellen Anlage

Eine Dispersion, enthaltend 4% unmodifizierten Hectorit-Ton (Typ “Optigel SH”) in 78%igem wässrigem NMMO, wurde in ähnlicher Weise hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei ein Ultra-Turrax®-Hochschermischer vom Typ T115KT der Fa. IKA Maschinenbau, Janke & Kunkel, verwendet wurde.

In einem kontinuierlichen Prozess wurde Cellulosebrei (Typ "Bahia", SCAN-Viskosität 400) zu dieser Dispersion hinzugefügt. Die so erhaltene Suspension wurde gemäß dem in der EP 0 356 419 A geoffenbarten Verfahren in einem Dünnschichtbehandlungsapparat in eine Lösung umgewandelt. Die resultierende Lösung bestand aus 12,0% Cellulose, 2,56% Optigel SH, 11,84% Wasser und 73,6% NMMO. Die Spinnlösung wurde filtriert und durch ein Düsen-Nassspinnverfahren zu Fasern versponnen.

Drei verschiedene Typen von Fasern wurden hergestellt, wobei der erste Typ einen Titer von 6,7 dtex und eine Schnittlänge von 60 mm, der zweite Typ einen Titer von 3,3 dtex und eine Schnittlänge von 51 mm und der dritte Typ ein Denier von 1,3 dtex und eine Schnittlänge von 38 mm hatte.

#### Testverfahren:

Zur Bewertung des Brennverhaltens der Faserproben wurde ein Testverfahren entwickelt, bei dem die Faser zu einem Blatt geformt und einer kleinen Flamme ausgesetzt wird.

Bei diesem Test wird mit Hilfe eines Rotorringgeräts vom Typ "3 USTER UDTA 3" (Fa. Hollingworth) ein Kardenband hergestellt. In einer Laborpresse wird ein 5 mm-Kurzschnitt hergestellt. 7 g dieses Kurzschnitts werden gemäß ISO 5263 mit einem Labordesintegrator unter Einsatz von 3000 Umdrehungen des Rührers in 2 l Wasser dispergiert. Die Fasersuspension wird gemäß ISO 5269/2 bzw. DIN 54358 in den Zylinder eines Blattbildungsapparats vom Typ "Rapid-Köthen" gefüllt (hergestellt von Fa. Paper Testing Instruments GmbH), und ein Blatt von 200 g/m<sup>2</sup> wird nach einem automatischen Programm hergestellt. Das Blatt wird bei 92°C 20 Minuten lang getrocknet und konditioniert.

Zur Durchführung einer Feuerfestigkeitsprüfung wird dieses Celluloseblatt in einem vertikal angeordneten runden Stahlrahmen mit einem Innendurchmesser von 150 mm eingespannt. Eine kleine Gasflamme (vertikale Größe 4 cm, Gas bestehend aus 3,4% Propan, 49,4% Butan, 17% Aceton, 1,5% Methylacetylen, 27,7% Propen und 1% Propadien) wird horizontal an das Blatt herangeführt, wobei der vertikale Abstand zum unteren Innenrand des Stahlrahmens 2 cm und der horizontale Abstand zum Blatt 1 cm beträgt.

Die Wirkung der Flamme wird 5 Minuten lang beibehalten. Das Verhalten des Blatts gegenüber der Wirkung der Flamme wird beobachtet (d.h. ob die Flamme durch das Blatt hindurchbricht oder das Material nur teilweise oder vollständig verkohlt und eine Barriere bildet). Wenn das Blatt verkohlt, werden die Größe der verkohlten Fläche und ihre

Robustheit (d.h. ob das Blatt bei Berührung zerstört wird oder ein gewisses Maß an Restfestigkeit behält) beobachtet. Eine größere verkohlte Fläche bedeutet, dass das Blatt aufgrund der lang anhaltenden Verbrennung einen größeren Schaden erlitten hat. Eine verkohlte Fläche, die brüchig ist und bei Berührung leicht zerbricht, würde darunterliegenden Materialien weniger Schutz bieten.

In den folgenden Tabellen wurden erfundungsgemäß Lyocell-Stapelfasern, die gemäß Beispiel 1 bzw. 2 hergestellt wurden, mit

- standardmäßigen Lyocell-Stapelfasern (die keinen Modifikator enthalten),
- Lyocell-Stapelfasern, die andere Materialien wie z.B. Kaolin, Talcum und zwei verschiedene hydrophob modifizierte Montmorillonit-Tone enthalten, und
- einer handelsüblichen flammenhemmenden Viskosefaser (Type "VISCOSE FR") verglichen.

Die Materialien, die den Testbeispielen 1 bis 6 der Tabelle zugrundeliegen, wurden unter Anwendung der in Produktionsbeispiel 1 dargelegten Bedingungen hergestellt.

Die Materialien, die den Testbeispielen 9 bis 11 der Tabelle zugrundeliegen, wurden unter Anwendung der in Produktionsbeispiel 2 dargelegten Bedingungen hergestellt.

Tabelle

Testbeispiel	Fasertyp	Zusatz	Hersteller	Art des Zusatzes	Denier der Faser (dtex)	Menge an Zusatz (Gew. % Cellulose)	Flammen-durch-bruchszeit (s)*	Anteil an verkohlter Fläche (%)	Robustheit der verkohlten Fläche
1	Lyocell	Laponite RD	Rock-wood Additives	Unmodifiziertes Hectorit	6,7	23,0	>300	30,3	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört
2	Lyocell	Optigel SH	Südchemie	Unmodifiziertes Hectorit	6,7	23,0	>300	38,4	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört
3 (C)	Lyocell	Ultra-gloss 90	Engelhard	Kaolin	6,7	23,0	>300	71,8	wird bei Berührung zerstört
4 (C)	Lyocell	Talcum A 7	Naintsch	Talcum	6,7	23,0	~60	70,8	wird bei Berührung zerstört

Testbeispiel	Fasertyp	Zusatz	Hersteller	Art des Zusatzes	Denier der Faser (dtex)	Menge an Zusatz (Gew.% Cellulose)	Flammendurchbruchszeit (s)*	Anteil an verkohlter Fläche (%)	Robustheit der verkohlten Fläche
5 (C)	Lyocell	Nanofil - 9	Südchemie	Montmorillonit, mit Benzylmethyl-distearyl-ammonium-salz modifiziert	6,7	23,0	>300	76,9	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört
6 (C)	Lyocell	Nanofil - 8	Südchemie	Montmorillonit, mit Dimethyl-distearyl-ammonium-salz modifiziert	6,7	23,0	>300	100	zerstört
7 (C)	Lenzing Viskose FR®				5,5		~70	33	geringe Beschädigung
8 (C)	Lyocell	keiner -		-	6,7		verbrennt vollständig		
9	Lyocell	Optigel SH	Südchemie	Unmodifiziertes Hectorit	6,7	21,3	>300	31,3	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört
10	Lyocell	Optigel SH	Südchemie	Unmodifiziertes Hectorit	3,3	21,3	>300	45,5	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört
11	Lyocell	Optigel SH	Südchemie	Unmodifiziertes Hectorit	1,3	21,3	~70	47,2	flexibel, wird bei Berührung nicht zerstört

\* Eine Flammendurchbruchszeit von > 300 Sekunden bedeutet, dass der Test nach 300 Sekunden abgebrochen wurde, ohne dass die Flamme durch das Celluloseblatt gebrochen ist.

Wie aus der obenstehenden Tabelle ersichtlich, sind die erfindungsgemäßen Lyocellfasern den anderen Lyocellfasern gemäß den Vergleichsbeispielen (gekennzeichnet durch (C)) klar überlegen und mit der gut etablierten handelsüblichen Lenzing-Viskose FR®-Faser vergleichbar. Besonders im Vergleich zu den Lyocellfasern, die modifizierten Montmorillonit enthalten, ist ersichtlich, dass der Anteil an verkohlter Fläche bei den Montmorillonit enthaltenden Fasern viel höher ist als bei den erfindungsgemäßen Fasern.

Fig. 1 bzw. 2 zeigen die Ergebnisse des obenstehend beschriebenen Tests mit einem Faserblatt, das aus 33% Lyocellfaser, enthaltend Optigel® SH-Hectorit-Ton, und 67% Polyesterfaser besteht (Fig. 1), und einem Faserblatt, das aus 100% Polyesterfaser besteht.

Aus den Figuren geht klar hervor, dass die Mischung der erfindungsgemäßen Faser mit einer Polyesterfaser nur teilweise verkohlt ist (vergleiche den schwarzen Bereich in Fig. 1), während ein aus 100% Polyesterfaser bestehendes Blatt vollständig verbrannte.

Dies bedeutet, dass sogar dann ein ausgezeichneter Widerstand gegenüber der Wirkung einer Flamme erzielt werden kann, wenn die erfindungsgemäße Faser nur in geringen Mengen anderen Fasertypen beigemischt wird.

Überdies wurde die Reaktion der Faser gemäß Beispiel 9 der obenstehenden Tabelle auf einen Flammenkontakt zusätzlich in Übereinstimmung mit DIN 54 336 bestimmt (vertikales Verfahren, Randentzündung).

Die Faser wurde in Form eines leicht genadelten Vlieses untersucht:

Flächengewicht (g/m <sup>2</sup> )	Länge der zerstörten Fläche (mm)	Geschwindigkeit der Flammenausbreitung (mm/s)	Anmerkungen
50	430	53	
100	430	10	
200	30	-	Flamme erloscht nach 13 Sek.

Patentansprüche

1. Cellulosischer Formkörper, enthaltend einen Cellulose/Ton-Nanoverbundstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Tonbestandteil des Nanoverbundstoffs ein Material, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, umfasst.
2. Cellulosischer Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Tonbestandteils 5 bis 40 Gew.% des Formkörpers beträgt.
3. Cellulosischer Formkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper aus einer Celluloselösung in einem wässrigen tertiären Aminoxid hergestellt wurde.
4. Cellulosischer Formkörper gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er in Form einer Filamentfaser, einer Stapelfaser, einer Folie oder einer Membran vorliegt.
5. Verfahren zur Herstellung eines cellullosischen Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:
  - a) das Bereitstellen von Cellulose
  - b) das Herstellen einer Mischung der Cellulose mit einem wässrigen tertiären Aminoxid
  - c) das Umwandeln der Mischung in eine Celluloselösung im wässrigen tertiären Aminoxid
  - d) das Ausformen der Lösung mittels eines Formwerkzeugs
  - e) das Fällen der Lösung in einer Fällflüssigkeit,dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Schritte a) bis c) in Gegenwart eines Materials, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus unmodifizierten Hectorit-Tonen und hydrophil modifizierten Hectorit-Tonen, durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) eine Suspension des Tons im wässrigen tertiären Aminoxid hergestellt wird und dass die Cellulose zu dieser Suspension hinzugefügt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Ton durch das Aufbringen von hohen Scherkräften im wässrigen tertiären Aminoxid dispergiert wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Tons in der Dispersion 1 bis 4 Gew.% der Dispersion beträgt.

9. Textiler Gegenstand, enthaltend eine Cellulosefaser gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

10. Textiler Gegenstand gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefaser in einer Mischung mit einem anderen Fasermaterial vorliegt.

11. Textiler Gegenstand gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefaser in einer Mischung mit Polyesterfaser vorliegt, wobei das Verhältnis von Cellulosefaser zu Polyesterfaser in der Mischung von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise von 3:7 bis 7:3, reicht.

12. Verwendung eines cellulosischen Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder eines textilen Gegenstands gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 als flammenhemmender Gegenstand.

13. Verwendung eines cellulosischen Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder eines textilen Gegenstands gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 als Bestandteil von Möbelgegenständen, Sperrschichten in Möbeln, auf Betten liegenden Produkten, Möbeln mit Stoffbahnen, Wandplatten, Verstärkungen für Vorhänge und Teppiche, Vorhängen, Draperien, Schutzkleidung, Oberflächenmaterialien von Fahrzeuginnenausstattungen, Isoliermaterialien in Fahrzeugen, Teppichen, Transport-Auflageflächen, Textil- und Vliesprodukten in elektronischen Geräten (z.B. Filzbezügen unter Tastaturen), Bettlaken, Spannbettlaken, Bettbezügen, Bettwäsche, Handtüchern, Decken in Flugzeugen, Bekleidung (wie z.B. T-Shirts, Unterwäsche, Oberbekleidung, Hosen, Hemden, Socken), Tapeten, Isoliermaterial in Wohnungen, Arbeitskleidung, Lärmissoliermaterialien für Haushaltsgeräte, Zierstoffen, Schalldämmung für Bodenbeläge, Nachtbekleidung von reduzierter Entflammbarkeit, Kabelumhüllungen, Filtern für Klimaanlagen, militärischen Uniformen und militärischer Bekleidung, Zelten, Markisen, Kinderkleidung, leichten Stoffen, Bekleidung für Bohrinseln und ähnlicher Bekleidung, Lampenschirmen und/oder als Verstärkungsfasern wie z.B. in Kunststoffmaterialien, z.B. in Polypropylen.

2

004.386

1/1

FIG. 1



FIG. 2



NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC<sup>8</sup>:  
**D01F 2/00** (2006.01); **D06M 11/79** (2006.01); **C08L 1/02** (2006.01); **C08K 3/34** (2006.01)

Recherchierte Prüfstoff (Klassifikation):  
**C 08 L, C 08 K, D 01 F, D 06 M**

Konsultierte Online-Datenbank:  
**EPODOC, WPI, PAJ**

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **27. April 2006** eingereichten Ansprüchen 1-13 erstellt.

Kategorie <sup>9</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DELHOM Ch. D. und CANDIDATE M.S. "Preparation and Characterization of Cellulose/Clay Nanocomposites", 2003 ME Graduate Student Conference [online], May 3, 2003 [aufgefunden am 22. Juni 2006 (22.06.2006)]. Aufgefunden durch das Internet: URL: <a href="http://me.lsu.edu/yradconf/old/Extended%20Abstract/Christopher%20D%20Delhom.pdf">http://me.lsu.edu/yradconf/old/Extended%20Abstract/Christopher%20D%20Delhom.pdf</a> . <i>Das gesamte Dokument, insbesondere Verfahren 1; Zusammenfassung.</i>	1-13
X	DURAND L. "Natural Composite Architecture: Building Without the Use of Lumber, Concrete, Steel, or Petroleum Products" [aufgefunden am 22. Juni 2006 (22.06.2006)]. Aufgefunden durch das Internet: URL: <a href="http://www.networkearth.org/naturalbuilding/composite.html">http://www.networkearth.org/naturalbuilding/composite.html</a> . <i>Das gesamte Dokument.</i>	1,2,4,13
X	JP 2005-163236 A (SHIKIBO LTD) 23. Juni 2005 (23.06.2005) <i>Ansprüche 1 bis 5; Paragraphen [0023] und [0024] der detaillierten Beschreibung und die Paragraphen [0013] bis [0016] des Kapitels Hilfsmittel.</i>	1,2,4,9-11,13

Datum der Beendigung der Recherche:  
22. Juni 2006

Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):  
**Dr. PUSTERER**

<sup>9</sup>Kategorien der angeführten Dokumente:

- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:** der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Veröffentlichung von Bedeutung:** der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

- A** Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem **Prioritätstag** der Anmeldung **veröffentlicht** wurde.
- E** Dokument, das von **besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmelde datum, jedoch nach veröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	JP 05097500 A (LION CORP) 20. April 1993 (20.04.1993) (Zusammenfassung) World Patent Index [online]. London, U.K.; Dewent Publication, Ltd. [aufgefunden am 2006-06-22]. Aufgefunden durch Questel/Orbit, France. DW 9320, Zusammenfassungsnummer 93-164210 [20].	1,2,4,7
X	DE 2830049 A1 (DAICEL LTD.) 8. März 1979 (08.03.1979) <i>Ansprüche 1-5; Seite 9, Zeilen 7-11.</i>	1,2
X	US 3921581 A (BREWER) 25. November 1975 (25.11.1975) <i>Zusammenfassung; Ansprüche 1,2&amp;13.</i>	1,2
X	JP 02248713 A (KANZAKI PAPER MFG CO LTD) 4. Oktober 1990 (04.10.1990) (Zusammenfassung). [online] [aufgefunden am 2006-06-22]. Aufgefunden durch PAJ Datenbank	1,2