

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1081/2007**

(51) Int. Cl.⁸: **D01F 2/02** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **11.07.2007**

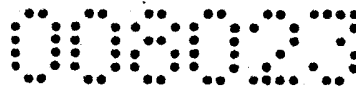
(43) Veröffentlicht am: **15.01.2009**

(73) Patentinhaber:

LENZING AG
A-4860 LENZING (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN UNTER VERWENDUNG VON BAMBUSPAPIERZELLSTOFF UND FORMKÖRPER AUS DIESEM VERFAHREN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs, in dem der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse, bevorzugt zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-% beträgt. Weiterhin betrifft die Erfindung eine cellulo-sehaltige Zusammensetzung zur Verwendung in diesem Verfahren sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes cellulosches Produkt.



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs, in dem der

- 5 Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse, bevorzugt zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-% beträgt.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine cellulosehaltige Zusammensetzung zur Verwendung

- 10 in diesem Verfahren sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes cellulosisches Produkt.



Patentanmeldung

Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern unter Verwendung von Bambuspapierzellstoff und Formkörper aus diesem Verfahren

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs. Weiterhin betrifft die Erfindung eine cellulosehaltige Zusammensetzung zur Verwendung in diesem Verfahren sowie ein nach diesem Verfahren hergestelltes cellulosisches Produkt.

10

Bereits seit 1938 (US 2,179,181) ist bekannt, dass man Cellulose ohne chemische Umwandlung mit Hilfe von tertiären Aminoxiden lösen kann. In der zitierten Patentschrift wird auch beschrieben, dass man durch Fällung dieser Celluloselösungen cellulosische Formkörper, wie z.B. Fasern, herstellen kann. In den 80er und 90er Jahren des
15 zwanzigsten Jahrhunderts arbeiteten die Firmen Courtaulds und Lenzing intensiv daran, dieses Prinzip großtechnisch umzusetzen, um kommerziell Cellulosefasern herzustellen. Seit den späten 80er Jahren gibt es Fasern mit dem Gattungsnamen Lyocell (Markenname Tencel®) auf dem Markt. Diese Fasern werden zur Produktion von gewebten und gestrickten Textilien im Bekleidungsbereich, von technischen Textilien und
20 von Vliesstoffen eingesetzt. Das Verfahren zur Herstellung von Lyocellfasern wird gemeinhin als Lyocellverfahren bezeichnet.

20

Stand der Technik ist heute die Verwendung eines Dünnschichtverdampfers zur kontinuierlichen Herstellung von spinnbaren Celluloselösungen wie in EP 0356419 B1
25 (Filmtruder) beschrieben.

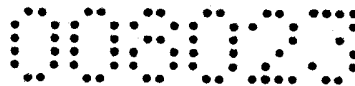
25

Zur Herstellung von Lyocellfasern kommt ein Trocken/Nass-Spinnverfahren zur Anwendung. Die EP 0584318 B1 beschreibt, wie sich ein ausgezeichnetes Spinnverhalten auch für Großdüsen ergibt.

30

Als cellulosischer Rohstoff für die Herstellung von Lyocellfasern wird üblicherweise Zellstoff verwendet. Zellstoff wird überwiegend aus dem Holz von Laub- oder Nadelbäumen gewonnen. Gerade in asiatischen Ländern, die über relativ geringe Waldflächen verfügen, wird jedoch versucht, auch den Bambus vermehrt zur
35 Zellstoffgewinnung zu nutzen. Derzeit beträgt die Produktionskapazität von Bambuszellstoff weltweit rund 1,5 Mio Tonnen pro Jahr.

35



Über die Papierzellstoffherstellung hinaus ist Bambus in vielen asiatischen Staaten, allen voran Indien, als Rohstoff für die Herstellung von Viskosezellstoff bekannt. Auch in China gibt es Firmen und Institute, die sich mit der Verwendung von Bambuszellstoff für das Viskoseverfahren beschäftigen. Neu daran ist, dass die Viskosefasern aus

- 5 Bambuszellstoff als „Bambusfasern“ vermarktet werden. Diese Bezeichnung ist jedoch nach BISFA nicht korrekt, da es sich tatsächlich um Viskosefasern handelt. Sie sind deutlich zu unterscheiden von nativen Bambusfasern oder den Bambusfasern im Zellstoff.

Die WO 2005/068697 A1 beschreibt Frotteewaren aus sogenannter Bambusfaser.

- 10 Allerdings findet sich dort keine weitere Beschreibung über die Art der Faserherstellung. Es ist lediglich ein schwacher Hinweis darauf enthalten, dass es sich um Celluloseregenerat-Fasern handeln soll. Daher kann angenommen werden, dass als Rohstoff ein Bambuszellstoff eingesetzt wird.

- 15 Am Markt erhältliche Bambuszellstoffe sind zumeist Papierzellstoffe. Diese besitzen einen niedrigen Gehalt an faserbildender alpha-Cellulose, die zudem einen sehr hohen mittleren Polymerisationsgrad aufweist. Diese Zellstoffe weisen daher Viskositäten auf, die für die Verwendung in Lösungsspinnverfahren zu hoch sind.

- 20 Für die Produktion von Viskosefasern werden daher speziell veredelte Bambuszellstoffe mit einem höheren Gehalt an alpha-Cellulose als in Papierzellstoffen üblich angeboten, also Chemiezellstoffe, deren Viskosität entsprechend angepasst ist. Am Markt gibt es derzeit zumindest 2 Hersteller von kommerziellen Viskosefasern aus Bambus.

- 25 Die Verwendung von Bambuszellstoff für die Herstellung von Viskosefasern wird beispielsweise in CN 1385287 A beschrieben.

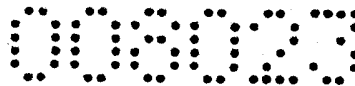
Die EP 1679394 A1 beschreibt Garne und daraus hergestellte Gewebe, die ebenfalls aus Bambuszellstoff erzeugt wurden. Die Fasern werden mittels des Viskose- oder Cupro-

- 30 Verfahrens hergestellt. In diesem Dokument werden allerdings weder die Herstellung der Spinnlösung noch das Spinnverfahren näher beschrieben.

Auch die Herstellung von Lyocellfasern aus Bambuszellstoff wird in der Patentliteratur beschrieben.

35

So beschreibt beispielsweise die JP 2005-126871 A die Herstellung von Lyocellfasern mit antibakteriellen Eigenschaften aus Bambuszellstoffen mit einem alpha-Cellulosegehalt



von 93 % und mehr. Sie befasst sich mit dem Problem, Hemicellulose sowie andere organische Verbindungen von der Spinnmasse fern zu halten. Dieses Problem wird durch einen entsprechend gestalteten Zellstoffkochprozess gelöst.

- 5 Die CN 1383965 A beschreibt die Herstellung eines für das Lyocellverfahren geeigneten Bambuszellstoffs. Als letzter Schritt der Zellstoffherstellung wird eine alkalische Wäsche genannt. Der beschriebene Zellstoff soll einen $DP > 800$ (das entspricht einer in der Zellstoffindustrie zur Charakterisierung von Zellstoffen üblichen SCAN-Viskosität von mehr als 365 ml/g) haben.

10

- 2 Patent CN 1190531 C beschreibt ebenfalls die Herstellung von Lyocellfasern aus Bambuszellstoff. Dieses Patent geht detaillierter auf die Spinnmasseherstellung und die Spinnparameter ein. Die Zellstoffherstellung ist nicht Gegenstand dieses Patentes. Der verwendete Bambuszellstoff wird lediglich bezüglich DP charakterisiert: 400-1000 (das entspricht 215-435 SCAN). Es werden Fasern bis zu einer Feinheit von 1,5dtex hergestellt.
- 15

- Die CN 1544223 A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Lyocellfasern aus Bambus, das sowohl ein alternatives Zellstoffherstellungsverfahren mit dem Lösungsmittel Ethanol als auch die anschließende Verwendung des so hergestellten Zellstoffs zum Verspinnen umfasst. Das Verfahren kommt mit wenigen Zellstoffreinigungsschritten aus. Allerdings zeigen die nach diesem Verfahren hergestellten Lyocellfasern ungewöhnlich niedrige Festigkeiten.
- 20

- 25 Die CN 1760412 A setzt als Rohstoff einen Bambus-Papierzellstoff ein. Das Problem des hohen Polymerisationsgrades wird durch eine abbauende Vorbehandlung des kommerziell erhältlichen Papierzellstoffs erreicht, die eine für solche Zellstoffe früher übliche zweite Zellstoffkochung ersetzen soll und wirtschaftlicher als diese ist. Die in Papierzellstoffen bekannterweise enthaltenen höheren Anteile an unlöslichen Verunreinigungen sollen anschließend durch eine zweistufige Filtration aus der Spinnmasse entfernt werden. Als abbauende Vorbehandlungen werden die Hydrolyse mit Wasser bei 120-200°C, die Säurespaltung mit Schwefel- oder Salzsäure bei erhöhten Temperaturen über mehrere Stunden sowie eine enzymatische Spaltung genannt.
- 30

- 35 Die CN 18511115 A schlägt als abbauende Vorbehandlung für einen Bambuspapierzellstoff eine Behandlung mit Hochenergie-Strahlung vor, um einen für das Lyocellverfahren geeigneten Polymerisationsgrad zu erreichen.



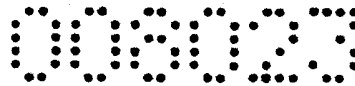
Für diese Vorbehandlungen des Zellstoffes sind jeweils eigene Anlagen notwendig. In den bestehenden Lyocellanlagen ist die Verwendung von Bambuspapierzellstoff mit den in CN1760412 A oder CN 18511115 A beanspruchten Verfahren daher nicht möglich. Die beschriebenen Verfahren haben jedenfalls den Nachteil zusätzlicher Kosten durch die Investition und den Betrieb der Anlagen zur Vorbehandlung.

Bei den Zellstoffen, die in den bestehenden kommerziellen Produktionsanlagen für die Lyocellherstellung verwendet werden, handelt es sich üblicherweise um Edzellstoffe (Chemiezellstoffe) mit R18-Werten $> 90\%$ und Grenzviskositäten $SCAN < 450 \text{ ml/g}$ ($\sim DPw < 1000$). Leider sind Bambuszellstoffe in einer Spezifikation für Lyocell nicht kommerziell am Markt verfügbar. Es gibt zwar integrierte chinesische Fabriken, die Bambus-Chemiezellstoff herstellen und selbst zu Viskose verarbeiten. Die Mengen sind aber relativ klein. Am Markt gibt es derzeit überhaupt keinen Bambus-Chemiezellstoff. Will man kommerziell Lyocellfasern aus Bambuszellstoff herstellen, müsste man daher auch den entsprechenden Zellstoff z.B. nach Patent CN 1383965 A oder CN 1544223 A selbst herstellen.

Die Mengen an Bambus, die für die Papierzellstoffherstellung verwendet werden, sind wesentlich größer als jene für die Chemiezellstoffherstellung. Unter den Papierzellstoff-Herstellern findet man nicht nur Firmen, die den Bambuszellstoff selbst verarbeiten, sondern auch solche, die Bambuszellstoff am Markt anbieten. Bei Papierzellstoffen werden wesentlich geringere Anforderungen an den Gehalt und die Reinheit der Cellulose gestellt. Ihre R18-Werte sind typischerweise kleiner als 90% und die Viskositäten liegen zumeist deutlich über dem Limit der SCAN-Viskosität von 450 ml/g für Lyocellzellstoffe.

Darüber hinaus können Papierzellstoffe stärker mit Schwermetallen belastet sein, was entsprechende Komplikationen in der thermischen Stabilität der Lyocellspinnmasse zur Folge hat. Verwendet man unbehandelten Papierzellstoff für die Herstellung von Lyocellspinnmasse, so kann diese Spinnmasse eine erhöhte Neigung zu spontaner Zersetzung haben. Voraussetzung für den gefahrlosen Einsatz eines Zellstoffes ist jedoch, dass die Onset-Temperatur - als Maß für die Zersetzungsneigung - der hergestellten Spinnmasse, gemessen mit der in EP 0781356 beschriebenen Methode, um nicht mehr als 10°C gegenüber dem Standardzellstoff absinkt.

Daneben spielt die rheologische Stabilität der Spinnmasse unter Temperaturbelastung (Thermostabilität) eine große Rolle. Die Celluloseketten in der Spinnmasse werden bei



thermischer Belastung gespalten. Dies äußert sich in einem kontinuierlichen Abfall der am Rheometer gemessenen Viskosität. Die Viskosität eines Standardchemiezellstoffs sinkt beispielsweise um rund 15% ab, wenn er 180 min lang mit 120°C belastet wird.

Papierzellstoffe bauen zumeist deutlich schneller ab. Ein wirksames Mittel, um diesen

- 5 Abbau zu bremsen, ist die Erhöhung der Stabilisatorkonzentration, beispielsweise eine Verdoppelung der Zugabe von Gallussäurepropylester. Tatsächlich muss die Dosierung des Stabilisators nur dann erhöht werden, wenn der Celluloseabbau so groß wird, dass die Spinnbarkeit nicht mehr gewährleistet werden kann.

- 10 Ein entscheidender Faktor für die Spinnbarkeit ist die Viskosität der Lösung an der Spinnmaschine. Eine Viskositätszunahme erkennt man an der Spinnmaschine am zunehmenden Spinnruck und an der zunehmenden Abzugskraft. Steigt die Viskosität über eine gewisse Schwelle, so kommt es zu Spinnfehlern aufgrund von Kohäsionsbrüchen einzelner Fäden, da die Abzugskraft größer als die Fadenfestigkeit
- 15 wird. Der zweite prinzipielle Mechanismus, der zu Fadenbrüchen führen kann, der sogenannte Kapillarwellenbruch, tritt bei zu geringer Viskosität auf. Er spielt hier keine Rolle, da die Zumischung von Papierzellstoff immer zu einer Erhöhung der Viskosität führt.

- 20 Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften einer Cellulose-Spinnlösung im Lyocell-Verfahren ist es aus EP 0700469, EP 792393, EP 1033385 und EP 1232298 B1 bekannt, eine Mischung von Zellstoffen mit unterschiedlichen Viskositäten einzusetzen. Das Mischen dient hierbei entweder dazu, um aus mehreren Zellstoffsorten eine Lösungsviskosität herzustellen, die mit einem der jeweils vorhandenen Zellstoffe alleine
- 25 nicht erreicht werden kann, oder um besondere Verarbeitungs- oder Fasereigenschaften zu erzielen, die auf der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer Zellstoffsorten beruhen. Stets wird jedoch davon ausgegangen, dass die in den eingesetzten Zellstoffen enthaltenen Cellulosemoleküle im Laufe des Verfahrens nur wenig abgebaut werden, sondern möglichst unverändert erhalten bleiben.

- 30 Im genannten Stand der Technik wird also stets angestrebt, den cellulosischen Rohstoff so auszuwählen, dass sich ohne weiteren deutlichen Abbau die gewünschte Lösungsviskosität einstellt.

- 35 Aus der DE 102004024030 A1 ist ein Verfahren bekannt, mit dem es möglich sein soll, auch besonders niedermolekulare Zellstoffe im Aminoxid-Verfahren einzusetzen. Es wird vorgeschlagen, dem in der Realität stets vorhandenen Viskositätsabbau in der



Spinnmasse dadurch entgegenzuwirken, dass bei der Auflösung besonders niedermolekularer Zellstoffe die Aufenthaltsdauer der Cellulose von ihrem Einbringen bis zu ihrer Extrusion verringert wird. Dies wird mittels einer Steuereinrichtung erreicht, durch welche die Verarbeitungsdauer vom Einbringen der Cellulose bis zu deren Extrusion im Spinnkopf in Abhängigkeit vom erfassten Polymerisationsgrad einstellbar ist. Auch diese Veröffentlichung befasst sich also mit der möglichst weitgehenden Verringerung des Viskositätsabbaus bei der Lösungsherstellung. Hinweise darauf, wie sich preisgünstige hochmolekulare Zellstoffe einfach und kostengünstig verarbeiten lassen, finden sich auch in DE 102004024030 A1 nicht.

10

Die Aufgabe der Erfindung bestand angesichts dieser Sachverhalte darin, einen einfachen und kostengünstigen Weg zur Herstellung von Lyocellfasern auf den bestehenden Anlagen unter Verwendung von Bambuspapierzellstoff zu finden.

15

Diese Aufgabe wurde durch das im Folgenden beschriebene Verfahren gelöst. Der Bambuspapierzellstoff wird dabei bewusst nicht viskositätsabbauend vorbehandelt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs, bei dem der Anteil des Bambuspapierzellstoffs erfindungsgemäß zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse beträgt. Bevorzugt beträgt der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-%. Der Bambuspapierzellstoff wird dazu üblicherweise mit einem Standardchemiezellstoff gemischt.

20

25

Der Bambuspapierzellstoff wird dabei vor der Auflösung bevorzugt mit einem Standardchemiezellstoff in einem solchen Verhältnis gemischt, dass die Viskosität einer Testlösung dieser Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.

30

Dabei muss aus grundsätzlich bekannten Überlegungen heraus sichergestellt werden, dass die Onset-Temperatur des einzusetzenden Zellstoffs um nicht mehr als 10°C tiefer liegt als die eines Lyocellstandardzellstoffs. Ist die Zersetzungsneigung des zur Verfügung stehenden Bambuspapierzellstoffs größer, kann man versuchen, den Papierzellstoff durch Mischen mit einem konventionellen Zellstoff zu verbessern. Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine 30%ige Zumischung von Bambuspapierzellstoff zu einem

35

konventionellen Lyocellzellstoff die Zersetzungsneigung praktisch nicht verändert.



Wird die 10°C-Schwelle der Onset-Temperatur auch in der Mischung überschritten, so kann der Zellstoff nicht ohne Vorbehandlung verarbeitet werden.

Die hohe Grenzviskosität des Bambuspapierzellstoffes erfordert unter Umständen

- 5 Anpassungen bei der Lösungsherstellung und an der Spinnmaschine. Man muss dafür sorgen, dass die Spinnmasseviskosität an der Spinnmaschine ein fehlerfreies Spinnen erlaubt. Erfindungsgemäß werden daher im Vergleich zur Verwendung von reinem Standardzellstoff bevorzugt eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen durchgeführt:

- Eine Reduktion der Cellulosekonzentration in der Spinnmasse,
 - 10 • Eine gezielte Verringerung der Viskosität der Spinnmasse während Suspensionsherstellung, Lösungsherstellung und Spinnmassetransport,
 - Eine Erhöhung der Spinnmassestemperatur an der Spinnmaschine,
 - Eine Erhöhung der Spinn düsentemperatur,
 - Eine Erhöhung der Spinn gastemperatur.
- 15 Unter anderem lässt sich der (bei konventionellen Lyocellzellstoffen unerwünschte) Abbau über die Temperaturen in der Suspensionsherstellung, Lösungsherstellung und in der Zuleitung nutzen und so steuern, dass der leicht erhöhte Abbau der Spinnmasse zu einer Reduktion der Viskosität in einen Bereich führt, der eine gute Spinn sicherheit
- 20 Spinnmasse weiterhin im bereits genannten Normbereich liegt.

Darüber hinaus kann man den zunehmenden Spinnfehlern aufgrund von Kohäsionsbrüchen wegen zu hoher Spinnmasseviskosität in einem gewissen Bereich auch an der Anlage gegensteuern. Die erste Maßnahme ist die Erhöhung der Temperatur

25 der Blasluft, wodurch die Anzahl an Kohäsionsbrüchen vermindert wird. Reicht diese Maßnahme nicht aus, muss man die Spinnmassestemperatur und/oder die Spinn düsentemperatur erhöhen. Die beiden Maßnahmen nutzen die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer Spinnmasse konstanter Zusammensetzung

30 aus.

Eine weitere Möglichkeit, um die Viskosität an der Spinnmaschine zu senken, stellt die Reduktion der Cellulosekonzentration dar. Dazu werden bereits während der



Suspensionsherstellung die Mengenverhältnisse zwischen NMMO-Konzentrat und Zellstoff entsprechend angepasst.

Wenn die Viskosität der Spinnmasse trotz all dieser Maßnahmen außerhalb des für das Spinnen günstigen Bereiches liegt, so kann man den Anteil an konventionellem Chemiezellstoff so weit erhöhen, bis die Viskosität an der Spinnmaschine wieder in den günstigen Bereich kommt.

Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu einem Verfahren mit dem reinen Standardzellstoff eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen durchgeführt

- Eine Reduktion der Cellulosekonzentration in der Spinnmasse um 0 bis 10 %.
- Eine Verringerung der Viskosität der Spinnmasse während Suspensionsherstellung, Lösungsherstellung und Spinnmassetransport um 0 bis 30 % durch Einstellung einer höheren Temperatur im Produktstrom,
- Eine Erhöhung der Spinnmasse-temperatur an der Spinnmaschine um 0 bis 10 %,
- Eine Erhöhung der Spinn-düsen-temperatur um 0 bis 10 %,
- Eine Erhöhung der Spinn-gas-temperatur um 0 bis 10 %.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine cellulosehaltige Zusammensetzung, die zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt. Bevorzugt beträgt der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-%. Der Bambuspapierzellstoff wird dazu üblicherweise mit einem Standardchemiezellstoff gemischt.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die einen Bambuspapierzellstoff und einen Standardzellstoff in einem solchen Verhältnis enthält, dass die Viskosität einer Testlösung dieser Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.

Daß eine solche Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern nach dem Aminoxid-Verfahren geeignet ist, ist aus mehreren Gründen überraschend. Üblicherweise wählt man für ein Aminoxid-Verfahren einen Zellstoff oder eine Zellstoff-Mischung aus, die möglichst wenig Abbau in der Spinnmasse zeigen, weil man befürchtet (siehe beispielsweise EP 1033385 B1), dass niedermolekulare Abbauprodukte des Zellstoffs für einen Verlust an faserbildendem Material und damit erhöhte Rohstoffkosten sowie für eine



stärkere Belastung der Spinnbadaufbereitung und somit erhöhte Aufbereitungskosten sorgen. Zum anderen ist üblicherweise ein Viskositätsabbau in der Spinnmasse mit einer Erhöhung der Zersetzungsneigung des Lösungsmittels verbunden.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung, beispielsweise eine 30%ige Zumischung von Bambuspapierzellstoff zu einem konventionellen Lyocellzellstoff, die Zersetzungsneigung praktisch nicht verändert.

Der Anteil des Bambuspapierzellstoffs beträgt erfindungsgemäß zwischen 5 und 70

- 10 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse. Bevorzugt beträgt der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-%.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs zur

- 15 Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren, wobei der Bambuspapierzellstoff vor der Auflösung mit einem Standardzellstoff in einem solchen Verhältnis gemischt wird, dass der Anteil des Bambuspapierzellstoffs für diese Verwendung erfindungsgemäß zwischen 5 und 70 Gewichts-% beträgt, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt. Bevorzugt beträgt der Anteil des Bambuspapierzellstoffs
20 zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-%.

Bevorzugt wird der Bambuspapierzellstoff mit einem Standardchemiezellstoff in einem solchen Verhältnis gemischt, dass die Viskosität einer Testlösung dieser

- 25 Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.

Ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein cellulosisches Produkt, das unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs hergestellt wurde. Dieses Produkt zeichnet sich dadurch aus, dass es aufgrund der Mischung verschiedener Zellstoffe eine
30 bimodale Molekulargewichtsverteilung, also eine Molekulargewichtsverteilungskurve mit zwei Maxima, aufweist. Es enthält die für einen Bambuszellstoff typischen Inhaltsstoffe.

Dieses Produkt ist bevorzugt eine Stapelfaser oder ein Endlofilament der Gattung Lyocell. Aber auch alle anderen durch das Aminoxidverfahren herstellbaren Produkte, wie Folien, Schläuche, Schwämme, Celluloseperlen oder die aus diesen durch Zerkleinern,



beispielsweise nasses oder trockenes Mahlen oder Schneiden erhaltenen Produkte lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen.

- Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Die Beispiele schränken jedoch den Umfang der Erfindung in keiner Weise ein.

Beispiel 1 – Laborversuch mit 30% Bambuspapierzellstoff

Für die Laborversuche wurden folgende Zellstoffe verwendet (Tabelle 1):

Tabelle 1

Zellstoff	Standard-Zellstoff	Bambus Papierzellstoff
Ursprungspflanze	Eukalyptus	Bambus
Kochverfahren	Sulfit	Kraft
Anwendung	Lyocell	Papier
R18 (%)	95,9	83,6
GVZ (nach SCAN, in ml/g)	375	629
Cu (ppm)	0,24	< 0,3
Fe (ppm)	1,4	9,6
Mn (ppm)	0,12	0,41

In einem Laborkneter wurden 302g 50%iges NMMO, 19,4g Standardzellstoff, 8,4g Bambuspapierzellstoff, 0,026g Gallussäurepropylester und 0,065g Hydroxylaminsulfat gemischt. Anschließend wurde die Kneterkammer mit Thermostatöl erwärmt und gleichzeitig der Druck stufenweise bis auf 50mbar abgesenkt. Dabei destilliert Wasser ab und die Cellulose geht langsam in Lösung, sodass 200g einer 13%igen Spinnmasse mit 30% Bambuszellstoff entsteht. Als Referenz wurde eine zweite 13%ige Spinnmasse mit 27,8g Standardzellstoff (ohne Bambuspapierzellstoff) hergestellt.

Die Zersetzungsneigung und die Onset-Temperatur dieser Spinnmassen wurden nach der in EP 0781356 für intakte Spinnmasse beschriebenen Methode ermittelt. Die Zersetzungsneigung der Spinnmasse aus der erfindungsgemäßen Zellstoffmischung war praktisch (im Rahmen der Messungenauigkeit) unverändert ebensogut wie die aus dem Referenz-Standardzellstoff (Figur 1).

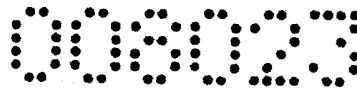


- Die Abbaumessung wird an einem Rheometer CS10 der Firma Bohlin durchgeführt, das mit einer Temperatureinheit (ETO-Ofen) und der Auswertesoftware, beides ebenfalls von Bohlin, ausgestattet ist. 2,6g der heißen Spinnmasse wurden jeweils blasenfrei in das Kegel-Platte-System CP4°/40 eingebracht. Die Temperatureinheit wird auf 120°C
- 5 eingestellt. Der Kegel wird vorsichtig bis zum vorgegebenen Messspalt hinunterbewegt, anschließend die überstehende Spinnmasse entfernt und mit Vaseline überschichtet, um einen Wasserverlust zu vermeiden. Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von 120°C und einer Frequenz von 0,09Hz, alle 15min wird ein Messwert genommen. Im Diagramm wird der relative Abbau der komplexen Viskosität aufgetragen. Der Anfangswert bei 0min
- 10 entspricht 100%. Die übrigen Werte werden durch den Anfangswert dividiert und mit 100% multipliziert. Man kann beliebige Spinnmassen vergleichen, indem man die Abbaukurven in einem Diagramm übereinanderlegt. Wie man im Diagramm (Figur 2) erkennen kann, baut die Spinnmasse mit 30% Bambuszellstoff deutlich schneller ab. Die Viskosität der Referenz ist nach 180min auf etwa 84% des Anfangswertes abgesunken,
- 15 während die Spinnmasse mit 30% Bambuspapierzellstoff auf ca. 65% abbaut

- Der Spinnversuch wurde an einer Laborspinnmaschine mit folgenden Parametern durchgeführt: 100µm 1 Loch-Düse, 0,03g/min Ausstoß pro Loch, 30mm Luftspalt bei 35°C Beblasungstemperatur. Der kleinstmögliche spinnbare Titer ist ein Maß für die
- 20 Spinnsicherheit. Man kann in Figur 3 erkennen, dass sich bei tiefen Spinntemperaturen die Standardspinnmasse aufgrund der geringen Viskosität zu deutlich feineren Fasern verspinnen lässt als die höherviskose Bambusspinnmasse. Erhöht man die Spinntemperatur, so lässt sich auch die Bambusspinnmasse zu annähernd gleich feinen Titern verspinnen. Man kann also mit den Spinnparametern in gewissem Umfang die
- 25 hohe Zellstoffviskosität kompensieren.

Tabelle 2

Spinnmasse	Standard	30% Bambus
Anteil Standardzellstoff	100%	70%
Anteil Bambuspapierzellstoff	0%	30%
Onset-Temperatur	160°C	160°C
Relativer Abbau	-15%	-35%
Titer (dtex)	1,3	1,3
FFk (cN/tex)	37	36
FDk (%)	10,5	9,5



Die Fasereigenschaften der hergestellten Lyocell-Fasern (Feinheitsbezogene Festigkeit konditioniert (FFk) bzw. naß (FFn) sowie Faserdehnung konditioniert (FDk) bzw. naß (FDn) wurden nach standardisierten, dem Fachmann geläufigen Methoden ermittelt.

Die textilphysikalischen Faserdaten der aus Bambusspinnmasse erzeugten Faser waren
5 überraschend gut (siehe Tabelle 2).

Beispiel 2: Ausspinnung im Technikumsmassstab

Im Technikum wurden in einem Rührkessel jeweils 17 kg Spinnmasse mit den gleichen
10 Zusammensetzungen und den gleichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 hergestellt und zu Fasern versponnen. Die Spinnparameter waren folgende: Spinndüse mit 2074 Löchern je 100µm, 120° Spinntemperatur, 0,025g/min Ausstoß pro Loch, 20mm Luftspalt, 30°C Beblasungstemperatur. Bei der Spinnmasse mit 30% Bambus stellten sich ein deutlich
15 höherer Spinndruck und eine deutlich höhere Abzugskraft ein (siehe Tabelle 3). Trotzdem konnten beide Spinnmassen auf der Technikumsspinnmaschine sehr gut versponnen werden. Die Zugfestigkeiten der Fasern aus beiden Spinnmassen waren sehr ähnlich. Hervorzuheben sind aber die ausgezeichneten Knoten- (KF) und Schlingenfestigkeiten (SF) und Schlingendehnung (SD) der Fasern aus der Bambusspinnmasse.

20

Tabelle 3

Spinnmasse	Standard	30% Bambus
Standardzellstoff	100%	70%
Bambuspapierzellstoff	0%	30%
Spinndruck (bar)	17,8	24,5
Abzugskraft (kg)	0,45	0,97
Spinnverhalten	Sehr gut	Sehr gut
Titer (dtex)	1,3	1,3
FFk (cN/tex)	32,6	32,3
FDk (%)	12,1	12,8
FFn (cN/tex)	25,7	24,8
FDn (%)	15,7	16,3
NM	8,3	8,0
KF (cN/tex)	24,9	27,1
SF (cN/tex)	15,6	17,9
SD (%)	3,2	3,8

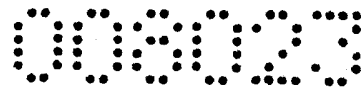


Patentansprüche:

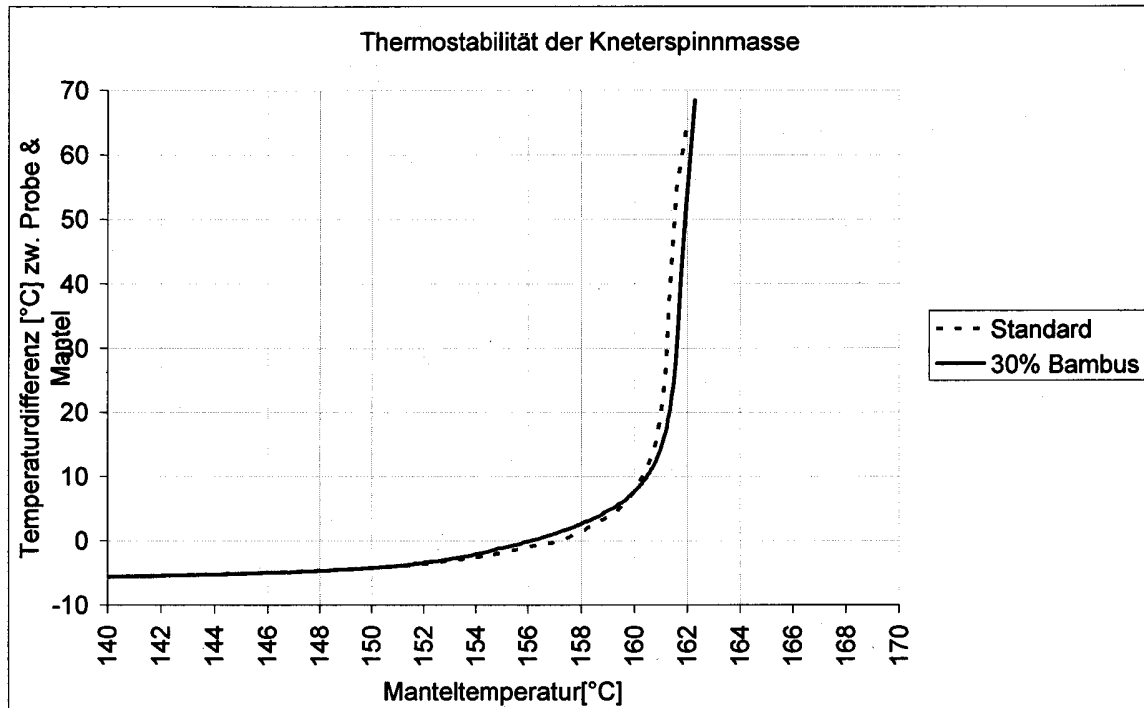
1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren unter Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse, bevorzugt zwischen 10 und 50 Gewichts-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-% beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Bambuspapierzellstoff vor der Auflösung mit einem Standardzellstoff in einem solchen Verhältnis gemischt wird, dass die Viskosität einer Testlösung dieser Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Vergleich zur Verwendung von reinem Standardzellstoff eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen durchgeführt werden:
- Reduktion der Cellulosekonzentration in der Spinnmasse,
 - gezielte Verringerung der Viskosität der Spinnmasse während Suspensionsherstellung, Lösungsherstellung und Spinnmassetransport,
 - Erhöhung der Spinnmassetemperatur an der Spinnmaschine,
 - Erhöhung der Spinndüsentemperatur,
 - Erhöhung der Spinnkastemperatur.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im Vergleich zu einem Verfahren mit dem reinen Standardzellstoff eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen durchgeführt werden:
- Reduktion der Cellulosekonzentration in der Spinnmasse um 0 bis 10 %.
 - Verringerung der Viskosität der Spinnmasse während Suspensionsherstellung, Lösungsherstellung und Spinnmassetransport um 0 bis 30 % durch Einstellung einer höheren Temperatur im Produktstrom,
 - Erhöhung der Spinnmassetemperatur an der Spinnmaschine um 0 bis 10 %,



- Erhöhung der Spinn düsentemperatur um 0 bis 10 %,
 - Erhöhung der Spinn gastemperatur um 0 bis 10 %.
5. Cellulosehaltige Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt, zwischen 10 und 50 Gewichts-% und bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-% beträgt.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, die einen Bambuspapierzellstoff und einen Standardzellstoff in einem solchen Verhältnis enthält, dass die Viskosität einer Testlösung dieser Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.
7. Verwendung eines Bambuspapierzellstoffs zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch das Aminoxid-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Bambuspapierzellstoffs zwischen 5 und 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Zellstoffgehalt in der Spinnmasse, zwischen 10 und 50 Gewichts-% und bevorzugt zwischen 20 und 40 Gewichts-% beträgt.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, wobei der Bambuspapierzellstoff vor der Auflösung mit einem Standardzellstoff in einem solchen Verhältnis gemischt wird, dass die Viskosität einer Testlösung dieser Zellstoffmischung beim Abbautest am Rheometer auf 75% ihres Ausgangswertes oder weniger abfällt.
9. Cellulosches Produkt mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Bambuszellstoff enthält.

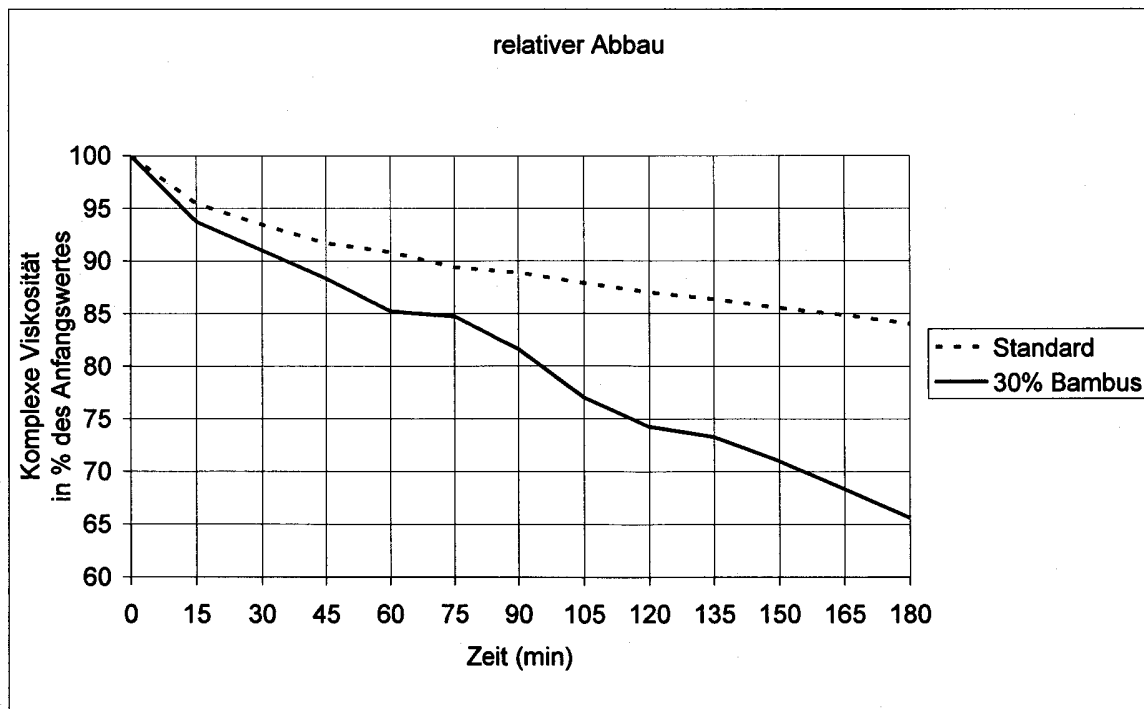


Figur 1



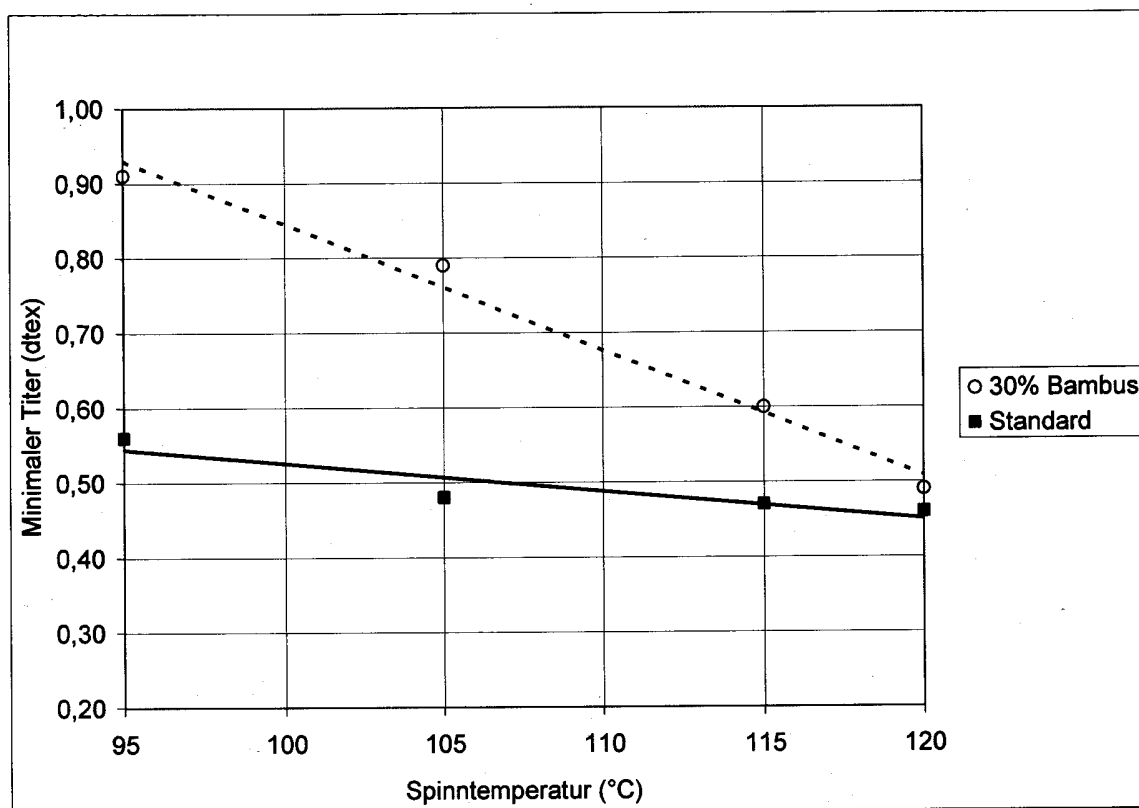
5

Figur 2





Figur 3



5

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : D01F 2/02 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: D01F2/02		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): D01F		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 11. Juli 2007 eingereichten Ansprüchen 1-4,7,8 erstellt.		
Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
Y	CN 1760412 A (UNIV DONGHUA), 19. April 2006 (19.04.2006) , (Abstract)[online][ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i> --	1,3,4,7.
Y	CN1383965 A (XUJIONG), 11. Dezember 2002 (11.12.2002) , (Abstract)[online][ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i> --	1,3,4,7
Y	CN1472374 A (UNIV DONGHUA), 4. Februar 2004 (04.02.2004) , (Abstract)[online][ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i> --	1,3,4,7
Y	CN 1851115 A (UNIV DONGHUA), 25. Oktober 2006 (25.10.2006) , (Abstract)[online][ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i> --	1,3,4,7
Datum der Beendigung der Recherche: 5. November 2008		☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. BAUMSCHABL
⁷ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer 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 Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, 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
Y	CN 1865549 A (YINBIN GRACE CO LTD), 22. November 2006 (22.11.2006) , (Abstract)[online] [ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i>	1,3,4,7.
Y	-- CN 1865548 A (YINBIN GRACE CO LTD), 22. November 2006 (22.11.2006) , (Abstract)[online] [ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i>	1,3,4,7.
Y	-- CN 1865550 A (YINBIN GRACE CO LTD), 22. November 2006 (22.11.2006) , (Abstract)[online] [ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i>	1,3,4,7.
Y	-- CN 1865551 A (YINBIN GRACE CO LTD), 22. November 2006 (22.11.2006) , (Abstract)[online] [ermittelt am 2008-01-04]. Ermittelt aus EPO EPODOC Datenbank. <i>Abstract.</i>	1,3,4,7.
Y	-- WO 2005/113868 A1 (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT), 1. Dezember 2005 (01.12.2005) <i>Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 9, Versuchsbeispiel 1; Seite 24, Tabelle 3.</i>	1,3,4,7.
	-- Die Anmeldung umfasst mehrere Anspruchsgruppen, die keine gemeinsame erfinderische Idee verwirklichen, und ist daher gemäß § 88 PatG uneinheitlich. Anspruchsgruppe I: Patentansprüche 1-4 und 7,8. Anspruchsgruppe II: Patentansprüche 5,6. Anspruchsgruppe III: Patentanspruch 9.	
	-- Patentansprüche 2 und 8 beziehen sich allgemein auf einen Abbautest am Rheometer ohne, dass spezielle Testparameter oder eine allgemeine Norm genannt werden. Bei einem Verfahrensanspruch müssen die Ausgangsparameter (z.B. Zusammensetzung) definiert werden und nicht erst experimentell ermittelt werden. Ansprüche 2 und 8 sind daher nicht gewährbar.	