

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 811 086 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(51) Int Cl.⁶: **D01F 2/00, D06L 3/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/AT96/00257

(21) Anmeldenummer: **96942178.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **19.12.1996**

WO 97/23666 (03.07.1997 Gazette 1997/29)

(54) Verfahren zur Herstellung eines Celluloseformkörpers

Method for Producing a Cellulose moulded Article

Procede de Production des Corps moulés en Cellulose

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV RO SI

• **EICHINGER, Dieter**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **SCHILD, Gabriele**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **FEILMAIR, Wilhelm**

A-4860 Lenzing (AT)

(30) Priorität: **22.12.1995 AT 2099/95**

(74) Vertreter: **Schwarz, Albin, Dr. Kopecky & Schwarz**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

10.12.1997 Patentblatt 1997/50

Patentanwälte et al

Wipplingerstrasse 32/22

1010 Wien (AT)

(73) Patentinhaber: **LENZING**

AKTIENGESELLSCHAFT

4860 Lenzing (AT)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 426 652

EP-A- 0 441 113

WO-A-92/14871

DE-A- 2 913 589

DE-B- 1 083 221

(72) Erfinder:

• **RÜF, Hartmut**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

EP 0 811 086 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Celluloseformkörper, insbesondere eine Cellulosefaser, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinn Düse, zu Filamenten versponnen, die über einen Luftspalt, in welchem sie verstreckt werden, in ein Fällbad geführt werden, wo die Cellulose ausgefällt wird. Anschließend werden die erhaltenen Cellulosefasern gewaschen.

Um eine unerwünschte Verfärbung der Fasern, die vor allem auf Lignin und auf gefärbte organische Verbindungen zurückzuführen ist, zu verhindern, ist es bekannt, den Zellstoff vor der Verarbeitung zu bleichen. Dazu wird der Rohzellstoff unter genau definierten Bedingungen mit einer Reihe von Bleichmitteln, wie z.B. elementarem Chlor, Chlorverbindungen, wie Hypochlorit und Chlordioxid, Sauerstoff, Peroxid und Ozon, umgesetzt, wobei die Umsetzung mit einer Kombination dieser Chemikalien in einer bestimmten Reihenfolge erfolgt, die als Bleichsequenz bezeichnet wird.

Klassische Bleichverfahren beginnen mit elementarem Chlor, welches je nach pH-Wert in unterschiedli-

chem Ausmaß chloriert oder oxydiert. Hypochlorit und Chlordioxid oxydieren das Lignin und gefärbte Verbindungen. Zwischen die einzelnen Reaktionsstufen dieser Bleichmittel wird gewöhnlich eine alkalische Extraktion geschaltet, um das in Lösung gebrachte Lignin und die anderen Verbindungen aus dem Reaktionsmedium zu entfernen. Für einen Überblick über die Technik der Zellstoffbleiche wird R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, genannt.

Chlor enthaltende Bleichmittel erzeugen in unterschiedlichem Ausmaß bei der Zellstoffbleichung chlorierte Produkte, die schwer abbaubar sind und zum größten Teil ins Abwasser gelangen. Diese Verfahren sind daher aus Umweltschutzgründen bedenklich, und die Verwendung von chlorhaltigen Bleichmitteln und vor allem von elementarem Chlor wird in zunehmendem Maße zurückgedrängt. Allerdings nimmt damit auch die Qualität der Bleichung ab, da elementares Chlor eine hohe Bleichkraft besitzt.

Von den Chlorverbindungen bleicht Chlordioxid zwar besser als Hypochlorit, ist jedoch teurer als das häufiger verwendete Hypochlorit.

Im Stand der Technik werden auch Bleichverfahren angewandt, die völlig ohne Chlorverbindungen auskommen. Dabei werden Kombinationen von Sauerstoff/Peroxid bzw. Ozon eingesetzt. Der so gebleichte Zellstoff wird als TCF-(total chlorine free)-Zellstoff bezeichnet, da er weder mit elementarem Chlor noch mit Chlorverbindungen gebleicht wird. Demgegenüber wird in der Literatur ein Zellstoff, der zwar nicht mit elementarem Chlor, jedoch mit Chlorverbindungen gebleicht wird, als ECF-(elementar chlorine free)-Zellstoff bezeichnet.

Für die Zwecke dieser Beschreibung wird ein ECF-Zellstoff, der mit Hypochlorit gebleicht wurde, als ECF-Hypochlorit-Zellstoff bezeichnet.

Im Stand der Technik ist der sogenannte Weißgrad ein Maß für die Intensität der Bleichung. Es ist aus dem Viskoseverfahren bekannt, daß zwischem dem Weißgrad eines gebleichten Zellstoffes und dem Weißgrad der aus diesem Zellstoff hergestellten Celluloseprodukte eine Beziehung besteht derart, daß sich Zellstoffe mit einem höheren Weißgrad im allgemeinen zu Fasern mit einem ebenfalls höheren Weißgrad verarbeiten lassen.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem cellulosische Formkörper hergestellt werden können, die bei gleichem Ausgangsweißgrad der eingesetzten Zellstoffe und sonstiger gleicher Verfahrensweise einen höheren Weißgrad aufweisen als cellulosische Formkörpern, die aus einem ECF-Hypochlorit-Zellstoff hergestellt wurden.

Dieses Ziel wird mit einem Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper erreicht, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Maßnahmen, daß

- Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit

der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,

- der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
- die formbare Celluloselösung zu Formkörpern verarbeitet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere Cellulosefasern mit hohem Weißgrad, sowie Cellulosefolien nach dem Trocken/Naßspinnverfahren herstellen.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß TCF-Zellstoffe bei gleichem Weißgrad des Ausgangszellstoffes höhere Weißgrade der Fasern als ECF-Hypochlorit-Zellstoffe erzielen, und daß der positive Nebeneffekt auftritt, daß auf diese Weise die Fasern besonders umweltfreundlich hergestellt werden können.

Die Erfindung betrifft auch die Bleichung von Fasern, die nach dem Aminoxidverfahren hergestellt wurden, mit chlorfreien Bleichmitteln, wie Sauerstoff, Ozon und insbesondere Wasserstoffperoxid.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß hergestellten Fasern bzw. die Folien mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Als tertiäres Aminoxid hat sich insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid bewährt.

Die Erfindung betrifft auch cellulosische Formkörper, insbesondere Cellulosefasern und -folien, mit hohem Weißgrad, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.

Mit dem nachfolgenden Beispiel und Vergleichsbeispiel wird die Erfindung noch näher erläutert.

Beispiel

Zur Herstellung eines TCF-Zellstoffes wurde der Zellstoff (Type Buchensulfizellstoff) zuerst mittels einer alkalischen, peroxidverstärkten Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und schließlich mit Peroxid gemäß bekannten Verfahren gebleicht. Die einzelnen Bleichverfahren sind beispielsweise in R.P. Singh; The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA, sowie in der EP-A - 0 426 652 beschrieben.

Der Weißgrad des erhaltenen TCF-Zellstoffes, welcher nach ISO 3688 ermittelt wurde, war 90,6. Der Zellstoff wies eine Schnellkupferviskosität nach Zellcheming ZM IV/30/62 von 19,8 Pa.s sowie einen α -Gehalt von 90,9 auf.

Anschließend wurde dieser TCF-Zellstoff in be-

kannter Weise in einem Rührkessel zu einer Spinnmasse der Zusammensetzung 12% Cellulose, 77% NMMO und 11% Wasser verarbeitet. Die Viskosität der Spinnmasse betrug 1630 Pa.s (Temp.: 90°C, Schergeschwindigkeit: 0,1 s⁻¹).

Die Spinnmasse wurde bei 120°C durch eine Spinn Düse mit Spinnlöchern, deren Durchmesser 100 μ m war, gemäß dem bekannten Naß/Trocken-Spinnverfahren (siehe z.B. EP-A - 0 584 318) zu Fasern versponnen. Der Weißgrad der erfindungsgemäß hergestellten Fasern war rund 50.

Der CIELAB-Weißgrad der Fasern wurde nach folgender Methode bestimmt: An den Fasern wurden die Farbkoordinaten nach R_x , R_y , R_z nach DIN 6174 und DIN 5033 mit der Lichtart D65 und bei 10° Beobachtungswinkel bestimmt. Aus diesen Farbkoordinaten berechnet sich nach DIN 55981 (=Farbtonabweichung nach Gärtner/Griesser) der CIE-Weißgrad und die Farbstichigkeit in der rot/grün-Achse wie folgt:

$$\text{CIE-Weißgrad : } W = Y + 800 \cdot (x_0 - x) + 1700(y_0 - y)$$

$$\text{Farbstich (=Tint): } T = 900 \cdot (x_0 - x) - 650 \cdot (y_0 - y)$$

(Anm.: T negativ = Rot-Stich, T positiv = Grün-Stich)

Y Normfarbwert für die Grünempfindlichkeit (=

R_y Remissionswert grün)

x_0, y_0 Normfarbwertanteile des Unbuntpunkts (bei D65/10° gilt $x_0 = 0,3138$; $y_0 = 0,3310$)

x, y Normfarbwertanteile der Proben; zu berechnen nach:

$$x = X / (X + Y + Z)$$

$$y = Y / (X + Y + Z)$$

$$z = 1 - x - y$$

Die Normfarbwerte X, Y, Z, welche in diesen Formeln aufscheinen, berechnen sich wiederum aus den Remissionswerten (=Filterwerten) R_x , R_y , R_z bei der Lichtart D65 und 10° Beobachtungswinkel nach den Formeln:

$$X = 0,94811 \cdot R_x$$

$$Y = R_y$$

$$Z = 1,07304 \cdot R_z$$

Anschließend wurden diese Fasern mit Wasserstoffperoxid gebleicht (1,5 g H₂O₂; Stabilisator: 0,2 g/l MgSO₄; pH 10,5; Flottenverhältnis 1:20; 70°C; Bleichdauer: 3 Minuten). Der CIELAB-Weißgrad der gebleichten Fasern betrug 57.

Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung eines ECF-Hypochlorit-Zellstoffes wurde der gleiche Ausgangszellstoff wie im obigen Beispiel zuerst mittels einer peroxidverstärkten, alkalischen Sauerstoffextraktion, dann mit Hypochlorit und schließlich mit Peroxid gebleicht.

Der Weißgrad des erhaltenen ECF-Hypochlorit-Zellstoffes war 91,6 und somit praktisch gleich wie der im Beispiel hergestellte TCF-Zellstoff.

Anschließend wurden analog dem obigen Beispiel eine Spinnmasse und Fasern hergestellt. Die hergestellten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 39. Damit wird deutlich, daß der erfindungsgemäß ohne irgendeine Chlorverbindung gebleichte TCF-Zellstoff zu Fasern mit einem höheren Weißgrad verarbeitet werden kann, als der u.a. mit Hypochlorit gebleichte ECF-Zellstoff.

Anschließend wurden die hergestellten Fasern wie im obigen Beispiel beschrieben gebleicht. Die gebleichten Fasern hatten einen CIELAB-Weißgrad von etwa 54.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern mit hohem Weißgrad, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
 - Zellstoff mit einem Bleichmittel gebleicht wird, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält,
 - der mit dem Bleichmittel gebleichte Zellstoff in einem wäßrigen tertiären Aminoxid gelöst wird, wobei eine formbare Celluloselösung erhalten wird, und
 - die formbare Celluloselösung zu Fasern verarbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die formbare Celluloselösung nach dem Trocken/Naßspinnverfahren zur Fasern verarbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Bleichmittel gebleicht werden, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder eine Chlorverbindung enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.
5. Verwendung eines mit einem Bleichmittel gebleichten Zellstoffs zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren, mit der Maßgabe, daß das Bleichmittel nicht Chlor oder ei-

ne Chlorverbindung enthält.

Claims

1. Process for producing cellulosic fibres having a high degree of whiteness, characterized by the combination of measures that
 - pulp is bleached with a bleaching agent, with the proviso that the bleaching agent does not contain chlorine or a chlorine compound,
 - the pulp bleached with the bleaching agent is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide, a mouldable cellulose solution being obtained, and
 - the mouldable cellulose solution is processed to form fibres.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the mouldable cellulose solution is processed by the dry/wet spinning process to form fibres.
3. Process according to Claim 2, characterized in that the fibres are bleached with a bleaching agent, with the proviso that the bleaching agent does not contain chlorine or a chlorine compound.
4. Process according to one of Claims 1 or 2, characterized in that N-methylmorpholine N-oxide is used as tertiary amine oxide.
5. Use of a pulp bleached with a bleaching agent for producing cellulosic moulded bodies by the amine oxide process, with the proviso that the bleaching agent does not contain chlorine or a chlorine compound.

Revendications

1. Procédé de préparation de fibres cellulosiques à degré de blanc élevé, caractérisé par la combinaison des mesures suivantes :
 - on blanchit la cellulose avec un agent de blanchiment, mais avec la condition que l'agent de blanchiment ne contienne ni chlore ni composé du chlore,
 - on dissout la cellulose blanchie à l'aide de l'agent de blanchiment dans un aminoxyde tertiaire aqueux, si bien que l'on obtient une solution de cellulose moulable et
 - on transforme la solution de cellulose moulable en fibres.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on transforme la solution de cellulose mou-

lable en fibres selon le procédé de séchage/filage au mouillé.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les fibres sont blanchies avec un agent de blanchiment, avec la condition que l'agent de blanchiment ne contienne ni chlore ni composé du chlore. 5
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise du N-méthylmorpholine-N-oxyde à titre d'aminoxyde tertiaire. 10
5. Utilisation d'une cellulose blanchie avec un agent de blanchiment, en vue de la fabrication d'articles moulés cellulosiques, selon le procédé à l'aminoxyde, avec la condition que l'agent de blanchiment ne contienne ni chlore ni composé du chlore. 15

20

25

30

35

40

45

50

55