(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 514001 A1 2014-09-15**

(12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 50564/2012
(22) Anmeldetag: 06.12.2012
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2014

(51) Int. Cl.: ***D01F 2/06*** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 20080001325 A1
AT 503610 B1
DE 3000306 A1
Linda Östberg, Helena Katarzyna Dominial, "13C-C-NMR-spektroskopische

(71) Patentanmelder:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
4860 LENZING (AT)

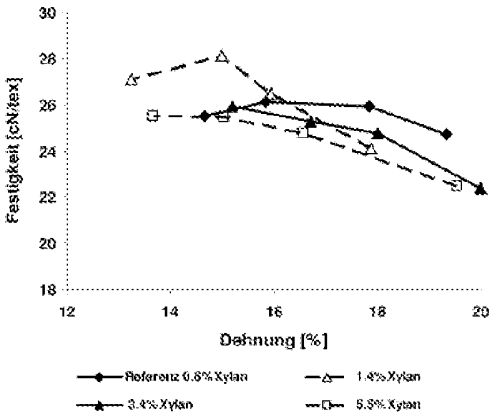
(74) Vertreter:
SCHWARZ & PARTNER PATENTANWÄLTE
WIEN

AT 514001 A1 2014-09-15

(54) Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers nach dem Viskoseverfahren durch Formgebung einer Spinnmasse enthaltend Cellulosexanthogenat, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dem Cellulosexanthogenat Xylan in einem Anteil von zumindest 1 Gew.%, bezogen auf Cellulose, bevorzugt 1 Gew.% bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 15 Gew.% zugegeben wird. Die Erfindung betrifft weiters nach dem Viskoseverfahren erhaltene cellulosischer Formkörper mit einem Anteil an hochmolekularem Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220 von zumindest 0,5 Gew.%, bevorzugt 2 Gew.% bis 8 Gew.%.

FIGUR 3



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers nach dem Viskoseverfahren durch Formgebung einer Spinnmasse enthaltend Cellulosexanthogenat, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dem Cellulosexanthogenat Xylan in einem Anteil von zumindest 1 Gew.%, bezogen auf Cellulose, bevorzugt 1 Gew.% bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 15 Gew.% zugegeben wird. Die Erfindung betrifft weiters nach dem Viskoseverfahren erhaltene cellulosischer Formkörper mit einem Anteil an hochmolekularem Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220 von zumindest 0,5 Gew.%, bevorzugt 2 Gew.% bis 8 Gew.%.

(Fig. 3)

Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Viskoseverfahren.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Fasern und Filamenten.

Die Herstellung von Viskosefasern nach dem Viskoseverfahren umfasst die folgenden Schritte

- Alkalisieren eines Celluloseausgangsmaterials, insbesondere Zellstoff (Maische, Vorreife)
- Umsetzen des alkalisierten Celluloseausgangsmaterials („Alkalicellulose“) zu Cellulosexanthogenat
- Lösen des Cellulosexanthogenates mit Alkali, wobei die sogenannte Viskose als Spinnmasse erhalten wird
- Gegebenenfalls Zusatz von Modifizierungsmitteln zur Viskose zur Herstellung von Spinnmasse für Modalfasern
- Verspinnen der Viskose zu Endlosformkörpern
- Regenerieren der Cellulose in einem Fällbad aus den Endlosformkörpern
- Nachbehandlung, sowie Trocknen.
- Gegebenenfalls Schneiden der Endlosformkörper zu Stapelfasern.

Die mit diesem Verfahren hergestellten Fasern sind unter dem Gattungsbegriff (Standard-)Viskosefasern und Modalfasern bekannt. Das Modalverfahren unterscheidet sich vom Standardviskoseverfahren durch geänderte Zusammensetzung der Spinnmasse, zusätzliche Modifizierungsmittel in der Spinnmasse und geänderte Spinnbadzusammensetzung.

Der im Viskoseprozeß eingesetzte Zellstoff muss bestimmte Kriterien erfüllen, um entsprechende Faserqualitäten zu ermöglichen.

Der im Viskoseverfahren eingesetzte Zellstoff hat einen alpha-Cellulosegehalt von größer als 90 % und weist nur geringe Anteile an Nebenverbindungen, wie Xylan und anderen Hemicellulosen (wie z. B. Mannan) auf. Diese Verbindungen werden zum größten Teil während des Alkalisierens des Zellstoffes zu Beginn des Viskoseverfahrens abgebaut und herausgelöst (Fig. 1). Im Zellstoff zurückbleibende Hemizellulosen werden in der Vorreife zusammen mit der Zellulose depolymerisiert und haben daher ein weitaus geringeres

mittleres Molekulargewicht als im Ausgangszellstoff. Dies gilt sowohl für den Einsatz von Chemiezellstoffen als auch für den Einsatz von Papierzellstoffen.

In Figur 2 wird das deutlich niedrigere Molekulargewicht der Hemicellulosen deutlich, die mit dem Zellstoff in den Viskoseprozeß eingebracht werden und dann dem Abbau in Maische und Vorreife unterliegen. Im Gegensatz dazu werden die Molmassenverteilungen von Hemicellulosen dargestellt, die aus einem Nadelholz- und einem Laubholz-Papierzellstoff ohne Abbau extrahiert wurden.

Die WO 95/00698 beschreibt ein Verfahren, in welchem während der Herstellung von Kraft-Zellstoff zunächst ein wesentlicher Anteil an Hemicellulose aus dem Produktionsstrom entfernt wird und in einer späteren Stufe wieder am Zellstoff abgelagert wird.

Aus der US 7,390,566 B2 sowie der WO 2007/128026 ist die Verwendung von Zellstoff mit einem relativ hohen Anteil an Xylan zur Herstellung von Viskosefasern bekannt. Die Verwendung von hemicellulosereichem Zellstoff zur Herstellung von Lyocell-Fasern ist aus der WO 99/47733 A1 sowie der WO 01/88236 A2 bekannt.

Die WO 2005/118950 beschreibt das Abtrennen von Beta-Cellulose aus durch Abpressen nach einer Kalt- oder Heissalkaliextraktion (CCE, HCE) eines Zellstoffes angefallenen Lauge.

Es besteht nach wie vor ein Bedürfnis, die Ausbeute des Viskoseverfahrens bei gleichbleibender Qualität der Endprodukte zu erhöhen. Es besteht weiters ein Bedürfnis, neuartige Viskosefasern mit modifizierten Eigenschaften, insbesondere erhöhtem Absorptionsvermögen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird in einem Aspekt durch ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers nach dem Viskoseverfahren durch Formgebung einer Spinnmasse enthaltend Cellulosexanthogenat gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass dem Cellulosexanthogenat Xylan in einem Anteil von zumindest 1 Gew.%, bezogen auf Cellulose, bevorzugt 1 Gew.% bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 15 Gew.% zugegeben wird.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen nach dem Viskoseverfahren erhaltenen cellulosischer Formkörper mit einem Anteil an hochmolekularem Xylan mit

einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220, von zumindest 0,5 Gew.% bezogen auf Cellulose, bevorzugt 2 Gew.% bis 8 Gew.%.

Kurze Beschreibung der Figuren

Figur 1 zeigt den Abbau an niedermolekularen Bestandteilen im Viskoseprozess.
Figur 2 zeigt die Molmassenverteilungen von hochmolekularen Hemicellulosen aus Zellstoffen sowie abgebauter Hemicellulose aus der Maische im Viskoseprozess
Figur 3 zeigt Faserfestigkeiten von Viskosefasern mit einem erhöhten Gehalt an hochmolekularem Xylan im Vergleich zu einer Standardfaser ohne zusätzliche Xylanzugabe
Figur 4 zeigt die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens (WRV) von Viskosefasern durch die Zugabe von hochmolekularem Xylan in der Löselauge
Figur 5 zeigt die Molmassenverteilung von nach einer CCE-Behandlung eines Eukalyptus-Kraft-Zellstoffes ausgefälltem Xylan und die Molmassenverteilung einer Viskosefaser nach Zugabe dieses hochmolekularen Xylans.
Figur 6 zeigt die Molmassenverteilung einer Viskosefaser mit einem Anteil an 4,8% hochmolekularem Xylan und deren Molmassenverteilung nach rechnerischer Entfernung des hochmolekularen Xylananteils.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Soweit nicht anders angegeben, bedeuten im Folgenden Prozentangaben jeweils Angaben in Gewichtsprozent.

Es wurde überraschend gefunden, dass mit einer Zugabe von Xylan zum Cellulosexanthogenat im Viskoseverfahren eine Erhöhung der Produktionsausbeute bei gleichbleibenden bzw. sogar verbesserten Eigenschaften der resultierenden Celluloseformkörper erreicht werden kann.

Im Unterschied zum Stand der Technik, in welchem die im Zellstoff enthaltenen Xylane während der Alkalisierung des Zellstoffes großteils herausgelöst werden und als Abfallprodukt anfallen, wird erfindungsgemäß das Xylan zum Cellulosexanthogenat zugegeben. In den nachfolgenden Schritte des Viskoseverfahrens (Verspinnen, Regeneration etc.) findet kein wesentlicher Abbau oder Herauslösen des Xylanes mehr statt, sodass dieses im weitgehend im entstandenen Formkörper erhalten bleibt.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß das Xylan in Form einer alkalischen Lösung zugegeben. Die alkalische Lösung kann einen Anteil an Xylan von 1 bis 60 g/l aufweisen.

Insbesondere kann das Xylan dem Cellulosexanthogenat als Bestandteil einer alkalischen Löselauge zugegeben werden.

Bei der Auflösung des Cellulosexanthogenates zur Herstellung der Spinnlösung wird bekanntermaßen eine alkalische Löselauge eingesetzt. In dieser kann nach der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das zuzugebende Xylan enthalten sein.

Besonders bevorzugt stammt das Xylan aus einer beim Abpressen von alkalisiertem Zellstoff zu Beginn des Viskoseverfahrens anfallenden Presslauge. Insbesondere kann dem Cellulosexanthogenat die beim Abpressen von alkalisiertem Zellstoff anfallende Presslauge zugegeben werden.

Wie eingangs erwähnt, wird zu Beginn des Viskoseverfahrens der Zellstoff alkalisiert. Beim Abpressen des alkalisierten Zellstoffes fällt eine alkalische Presslauge an, welche einen hohen Anteil an durch das Alkalisieren aus dem Zellstoff herausgelöstem Xylan enthält.

Setzt man nun diese Presslauge als Löselauge zum Auflösen des Cellulosexanthogenates ein, so führt man das zuvor aus dem Zellstoff herausgelöste Xylan dem Verfahren wieder zu und erhöht damit dessen Ausbeute.

Dieses Xylan ist relativ niedermolekular. Der Fachmann würde erwarten, dass eine Zugabe von niedermolekularem Xylan negativen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der resultierenden Faser hat. Es hat sich aber gezeigt, dass die Zugabe von niedermolekularem Xylan die Festigkeit der Fasern nicht negativ beeinflusst und somit eine Ausbeuteerhöhung bei gleichbleibenden Festigkeitseigenschaften möglich ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zumindest ein Teil des zugegebenen Xylans ein hochmolekulares Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220.

Wie bereits erwähnt, ist das in der oben beschriebenen Ausführungsform aus der Presslauge der Alkalisierung des Zellstoffes im Viskoseverfahren stammende Xylan aufgrund des während des Abbaus in der Alkalisierung vergleichsweise niedermolekular (siehe Figur 2). Es hat sich gezeigt, dass Viskosefasern, die durch Zugabe solch niedermolekularen Xylans

erhalten werden, in ihren Eigenschaften wie z.B. Festigkeit und Dehnung nicht hinter herkömmlichen Viskosefasern zurückfallen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei der Zugabe von hochmolekularem Xylan zum Cellulosexanthogenat vergleichbare Festigkeitswerte und zusätzlich ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen sowie auch eine bessere Beständigkeit des enthaltenen Xylans gegenüber weiteren Verfahrensschritten resultiert.

Auch das hochmolekulare Xylan wird dabei in einem Anteil von 1% bis 20%, vorzugsweise 3% bis 15%, bezogen auf Cellulose, zugegeben.

Das hochmolekulare Xylan kann bevorzugt aus einem im Zuge eines Extraktionsschrittes bei der Herstellung eines Zellstoffes anfallenden hemicellulosenreichen Stoffstrom stammen.

Verfahren zur Extraktion von Zellstoffen im Zuge derer Herstellung, wie z.B. eine alkalische Vorextraktion direkt aus den Hackschnitzeln vor einem Holzaufschluss oder eine Kalt-Alkaliextraktion (CCE) sind bekannt. Auch nicht alkalische Verfahren zur Extraktion mit Komplexbildnern wie z. B. Nitrenen oder organischen Lösungsmitteln wie z. B. DMSO werden in der Literatur vorgestellt. Im Unterschied zur Alkalisierung des (fertigen) Zellstoffes zu Beginn des Viskoseverfahrens wird bei diesen Extraktions-Verfahren das Xylan zwar aus dem Zellstoff herausgelöst, aber im wesentlichen nicht abgebaut.

Wird die durch Abpressen des Zellstoffes nach der Extraktion gewonnene Presslauge durch entsprechende Verfahren, z.B. Membranfiltration wie in der WO 2005/118050, aufkonzentriert, so entsteht dabei ein Stoffstrom mit einem hohen Anteil an hochmolekularem Xylan. Diese Lauge kann z.B. wieder direkt als Löselauge bzw. als Teil davon dem Cellulosexanthogenat zugegeben werden.

Dies bedeutet insbesondere in einem integrierten Viskosewerk, in welchem der Ausgangs-Zellstoff zum Viskoseverfahren selbst hergestellt wird, eine Ausbeuteerhöhung, weil das sonst als Abfallstrom anfallende Xylan wieder dem Prozess zugeführt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen nach dem Viskoseverfahren erhaltenen cellulosischer Formkörper mit einem Anteil an hochmolekularem Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220, von zumindest 0,5% bezogen auf Cellulose, bevorzugt 2% bis 8%.

Der erfindungsgemäße Formkörper ist neu, da – ohne die erfindungsgemäß vorgesehene Zugabe von hochmolekularem Xylan zum Cellulosexanthogenat – im herkömmlichen Viskoseverfahren aufgrund des Abbaus sowie Herauslösens von Xylan kein hochmolekulares Xylan mehr im entstandenen Formkörper enthalten ist.

Der erfindungsgemäße cellulosischer Formkörper liegt bevorzugt in Form einer Faser, z.B. Stapelfaser oder Filamentfaser vor.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen cellulosischen Formkörpers in saugfähigen Produkten.

Beispiele

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Bis zur Herstellung des Cellulose-Xanthogenats folgt der Herstellungsprozess dem herkömmlichen Viskoseprozess. Erfindungsgemäß wird als Löselauge eine reine Lauge, die mit Xylan angereichert wurde oder eine bereits Xylan enthaltende Lauge eingesetzt.

Die Lauge kann niedermolekulare und/oder hochmolekulare Xylane enthalten.

Wenn eine Lauge mit lediglich niedermolekularen Xylanen eingesetzt wird, kann die Lauge gemeinsam mit einem gegebenenfalls ebenfalls verwendeten Lösewasser zugegeben werden.

Bei einer Lauge mit hochmolekularen Xylanen sollte diese, um eine Ausfällung der Xylane zu vermeiden, zunächst zum Cellulosexanthogenat zugegeben werden und eine etwaige Zugabe von Lösewasser separat erfolgen.

In den folgenden Beispielen 2 bis 6 wurde eine hochmolekulare Xylane enthaltende Lauge eingesetzt.

Zur Gewinnung der in diesen Beispielen verwendeten an hochmolekularem Xylan reichen Lauge wurde ein Papierzellstoff aus Eukalyptusholz, der nach dem Kraftverfahren hergestellt wurde, 30 min mit 90g/l NaOH bei einer Stoffdichte von 10% behandelt. Die anfallende Lauge wurde unverändert und nach einem Anreicherungsprozess z. B. mittels Membranfiltration, als Löselauge eingesetzt.

Die Löselauge enthielt zwischen 1 und 66 g/l gelöstes Xylan. Das Xylan wurde nach der Xanthogenierung mit der alkalischen Löselauge zum Xanthogenat gegeben und homogen eingemischt. Das Xylan wies folgende Molekulargewichtsverteilung auf:

	Mw kg/mol	Mn kg/mol	PDI	DP
Xylan	22	13	1.7	167

Tabelle1: Molekulargewicht des eingesetzten Xylans aus einer CCE-Lauge

In Abbildung 2 ist die Molekulargewichtsverteilung von hochmolekularem Xylan dargestellt, wie es aus einer CCE-Lauge von Nadel- bzw. Laubholzzellstoffen hergestellt wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Xylan, das nach Anwendung einer CCE-Stufe gewonnen wird, ein weitaus höheres mittleres Molekulargewicht aufweist als das bereits in der Maische des Viskoseprozesses abgebaute Xylan.

Das Xylan wurde dem Xanthogenat aus einem herkömmlichen Buchen-Sulfit-Zellstoff zugegeben und war daher nicht während der Sulfidierung anwesend, sondern erst im darauffolgenden Prozessschritt, der Auflösung des Xanthogenats. Das Xylan ist somit nicht xanthogeniert, aber in NaOH gelöst. Die Fasern wurden im Labor ausgesponnen. Es wurden so Fasern mit einem deutlich höheren Gehalt an Xylan hergestellt (siehe unten Tabelle 2).

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Ein Zellstoff (Buchen-Sulfit-Zellstoff) wurde mit ca. 18%iger NaOH versetzt, abgepresst und einer Vorreife bei ca. 34°C über 19 Stunden unterzogen. Eine Spinnmasse mit der Basiszusammensetzung 32% CS_2, 8,6 bis 8,9% Zellulose und 5,2 bis 5,6% Alkali wurde hergestellt. Der Versuch wurde mit derselben Anordnung wiederholt (Beispiele 1-1 bzw. 1-2).

Die Löselauge enthielt 0% Xylan. Die so erhaltene Spinnmasse wurde auf herkömmliche Weise zu Fasern mit den in Tabelle 2, Beispiel 1 gezeigten Eigenschaften versponnen. Das in den Fasern vorhandene (niedermolekulare) Xylan von 0,6 bzw. 0,7% stammt aus dem eingesetzten Zellstoff.

Beispiel 2

Zu einem Xanthogenat gemäß Beispiel 1 wurde eine Löselauge mit 8,5 g/l hochmolekularem Xylan zugesetzt. Die so erhaltene Spinnmasse wurde zu Fasern mit den in Tabelle 2, Beispiel 2 gezeigten Eigenschaften versponnen. Die Xylanaufnahme betrug 63% des in der Löselauge vorhandenen hochmolekularen Xylans, was einem Anteil an hochmolekularem Xylan von 0,7% bezogen auf die Faser entspricht.

Beispiel 3

Zu einem Xanthogenat gemäß Beispiel 1 wurde eine Löselauge mit 22,0 g/l hochmolekularem Xylan zugesetzt. Die so erhaltene Spinnmasse wurde zu Fasern mit den in Tabelle 2, Beispiel 3 gezeigten Eigenschaften versponnen. Die Xylanaufnahme betrug 79,2% des in der Löselauge vorhandenen hochmolekularen Xylans, was einem Anteil an hochmolekularem Xylan von 2,7% bezogen auf die Faser entspricht.

Beispiel 4

Zu einem Xanthogenat gemäß Beispiel 1 wurde eine Löselauge mit 39,0 g/l hochmolekularem Xylan zugesetzt. Die so erhaltene Spinnmasse wurde zu Fasern mit den in Tabelle 2, Beispiel 4 gezeigten Eigenschaften versponnen. Die Xylanaufnahme betrug 77,2% des in der Löselauge vorhandenen hochmolekularen Xylans, was einem Anteil an hochmolekularem Xylan von 4,8% bezogen auf die Faser entspricht.

Um das hochmolekulare Xylan auf der Faser nachzuweisen, wurden die Molmassenverteilungen der Xylan angereicherten Faser und die des eingesetzten CCE-Xylans mittels Größenausschlußchromatographie bestimmt (Figur 5). Im Bereich des Xylan-Peaks ist deutlich eine Schulter bei der Faser zu erkennen, die auf eine Anreicherung des zugegebnen Xylans in der Faser schließen lässt. Wenn dieser Xylananteil rechnerisch abgezogen wird, ergibt sich eine Kurve von einer Standard–Viskosefaser, wie in Figur 6 dargestellt. Der in den Figuren 5 und 6 angegebene Xylangehalt von 5,5% bezieht sich dabei auf den Gesamtgehalt an Xylan in der Faser (d.h. Xylan aus eingesetztem Zellstoff zuzüglich zugegebenem hochmolekularem Xylan).

Beispiel 5

Zu einem Xanthogenat gemäß Beispiel 1 wurde eine Löselauge mit 31,7 g/l Xylan zugesetzt. Die so erhaltene Spinnmasse wurde zu Fasern mit den in Tabelle 2, Beispiel 5

gezeigten Eigenschaften versponnen. Die Xylanaufnahme betrug 60,2% des in der Löselauge vorhandenen hochmolekularen Xylans, was einem Anteil an hochmolekularem Xylan von 6,9% bezogen auf die Faser entspricht.

Beispiel 6

Zu einem Xanthogenat gemäß Beispiel 1 wurde eine Löselauge mit 66,3 g/l Xylan zugesetzt. Die so erhaltene Spinnmasse wurde zu Fasern versponnen. Die Xylanaufnahme betrug 54,4% des in der Löselauge vorhandenen hochmolekularen Xylans, was einem Anteil an hochmolekularem Xylan von 10,0% bezogen auf die Faser entspricht.

In diesem Beispiel wurde die das Xylan enthaltende Löselauge dem Cellulosexanthogenat gemeinsam mit Lösewasser zugegeben. Offensichtlich dadurch bedingt kam es zu einem teilweisen Ausfallen des Xylans in der Spinnmasse, sodass die Qualität der Spinnlösung (Filterwert etc.) sowie auch jene der ersponnenen Fasern hinter denen der Beispiele 2 bis 5 zurückblieben.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

In einer Pilotanlage wurde derselbe Buchen-Sulfit-Zellstoff zur Herstellung von Viskosefasern eingesetzt. Nach der Maische des Zellstoffes wurde durch Abpressen eine mit niedermolekularem Xylan angereicherte Presslauge gewonnen. Diese Lauge wurde einer Nanofiltration unterzogen. Das Permeat aus der Nanofiltatrion, welches nur einen geringen Gehalt an niedermolekularem Xylan aufweist, wurde anschließend als Löselauge in der Pilotanlage verwendet.

Aufgrund des dadurch niedrigen Angebotes von 0,38% Xylan bezogen auf Cellulose in der Spinnmasse und dessen geringen Molekulargewichtes wurde kein zusätzliches Xylan auf der Viskosefaser ausgefällt. Der Xylangehalt der ausgesponnenen Faser betrug 0,5%. Dieses Xylan stammt aus dem eingesetzten Zellstoff.

Beispiel 8

In einer Pilotanlage wurde derselbe Buchen-Sulfit-Zellstoff zur Herstellung von Viskosefasern eingesetzt. Als Löselauge wurde das an niedermolekularem Xylan reiche Retentat aus der in Beispiel 7 beschriebenen Nanofiltration eingesetzt.

Das Xylanangebot in der Spinnmasse betrug 5,67% bezogen auf Cellulose. Hiervon wurden 30,0% in die Faser eingesponnen. Es wurde eine Faser mit 2,2% Xylan erhalten.

Prüfmethoden

Bestimmung der Zucker in der Faser:
Nach einer zweistufigen Totalhydrolyse mit Schwefelsäure H_2SO_4 wurden die Zuckermonomere mittels Anionen-Austauschchromatografie (AEC) mit einem gepulsten amperometrischen Detektor (PAD) bestimmt. Die Methode wurde in folgender Publikation beschrieben: Sixta H, Schelosky N, Milacher W, Baldinger T, Röder T (2001) Characterization of alkali-soluble pulp fractions by chromatography. Proceedings of the 11th ISWPC, Nice, France: 655-658.

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in der Faser:
Die Molekulargewichtsverteilung in Fasern wurde mittels Größenausschlußchromatographie (SEC) bestimmt. Die Proben wurden in DMAc-LiCl (Dimethylacetamid/Lithiumchlorid) gelöst. Ein MALLS-Detektor (multi-angle laser light scattering) wurde verwendet. Weitere Details wurden von Schelosky N, Röder T, Baldinger T (1999), Molmassenverteilung cellulosischer Produkte mittels Größenausschlusschromatographie in DMAc/LiCl, Das Papier 53, 12:728-738, veröffentlicht.

Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung des zugegebenen hochmolekularen Xylans:
Das Xylan wurde aus der CCE-Lauge unter sauren Bedingungen ausgefällt, analog zur Standard Methode Tappi T 203 om-93: 1993 zur Bestimmung der beta und gamma Fraktion. Anschließend wurde wie zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Fasern mit der SEC-Methode fortgesetzt.

Liste der Abkürzungen:

CCE	cold caustic extraction, Kalt-Alkali-Veredelung
CS_2	Schwefelkohlenstoff
DP	Degree of Polymerization, Polymerisierungsgrad
MW	Molekulargewicht
Mw	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
Mn	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
SEC	Size exclusion chromatography, Größenausschlußchromatographie
WRV	Wasserrückhaltevermögen
PDI	Polydispersitätsindex Mw/Mn

Die Eigenschaften der jeweils erhaltenen Viskosespinnmassen sowie der erhaltenen Fasern gemäß der Beispiele 2 bis 5 sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst:

Beispiel		**1-1**	**1-2**	**2**	**3**	**4**	**5**
Filterwert	-	358	374	353	330	372	364
Partikel	ppm	14,7	17,7	22,0	13,6	15,3	15,6
Xylan in der Löselauge	g/l	0,0	0,0	8,5	22,0	39,0	31,7
Xylan Aufnahme	%	0,0	0,0	63,0	79,2	77,2	60,2
Niedermolekulares Xylan in der Faser	% od	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Hochmolekulares Xylan in der Faser	% od	0	0	0,7	2,7	4,8	6,9
Gesamt-Xylan in Faser	% od	0,6	0,7	1,4	3,4	5,5	7,5
Molekulargewichtsverteilung der Viskosefaser:							
Zahlenmittel Mn	kg/mol	26,5	28,5	29,3	27,6	27,5	26,6
Gewichtsmittel Mw	kg/mol	63	65	66	66	63	61,5
Polydispersitätsindex PDI (Mw/Mn)	-	2,4	3,3	2,2	2,4	2,3	2,3
Gewichtsanteil der Polymere mit DP<50	%	5,6	5,0	4,8	5,2	5,1	5,6
Gewichtsanteil der Polymere DP<100	%	11,7	11,7	11,5	12,8	13,0	13,8
Titer	dtex	1,30	1,29	1,34	1,37	1,34	1,34
Festigkeit konditioniert, 60% Verstreckung	cN/tex	26,0	25,0	26,5	24,8	24,8	23,8
Dehnung konditioniert, 60% Verstreckung	%	17,8	17,7	16,0	18,0	16,6	15,5
Arbeitsvermögen	%cN/tex	465	443	424	447	412	370
Wasserrückhaltevermögen WRV	%	90,0	92,4	94,5	95,6	98,5	97,1

Tabelle 2: Eigenschaften von Viskosefasern aus Buchen-Sulfitzellstoff mit eingesponnenem Xylan aus einer CCE-Stufe als Co-Polymer

Das hochmolekulare Xylan wurde zu einem unerwartet hohen Anteil von der Faser aufgenommen. Die Aufnahme in die Viskosefaser betrug 63% bis 79% des in der Löselauge angebotenen Xylans. Aus dem Filterwert und der Partikelzahl wird deutlich, dass die Qualität der Spinnmasse und die Prozessierbarkeit keinesfalls unter der Zugabe dieses Co-Polymers litten.

Im Gegensatz dazu wird Xylan, das lediglich mit einem Chemie- oder Papierzellstoff in den Prozess eingetragen wird, abgebaut und infolge dessen zu 63 bis 80% während der Maische und im Spinnbad entfernt (siehe die folgende Tabelle 3). Auch Filterwert und Partikelgehalt der Viskosespinnmasse sind – insbesondere bei einem hohen Eintrag von Xylan aus einem Papierzellstoff – deutlich verringert.

Zellstoff	Prozeß	Xylan im Zellstoff [%]	Filterwert [-]	Partikelgehalt [ppm]	Xylan in Spinnmasse/Faser [%]	Xylan-Verlust [%]
Chemie-zellstoff	Buche-Sulfit	3,1	364	15,6	0,6	80,6
Papier-zellstoff	Eukalyptus-Kraft	22,1	8	671	8,1	63,3
Papier-zellstoff	Pappel-Kraft	19,8	69	118	7,3	63,1

Tabelle 3: Verlust von mit dem Zellstoff eingetragenem Xylan im Viskoseprozess

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die textilmechanischen Eigenschaften der hergestellten Fasern nahezu konstant bleiben (siehe Figur 3). Die in Figur 3 angegebenen Xylangehalte beziehen sich dabei wiederum auf den Gesamtgehalt an Xylan in der Faser (d.h. Xylan aus eingesetztem Zellstoff zuzüglich zugegebenem Xylan).

Auch das Wasserrückhaltevermögen WRV konnte durch den Einbau des Xylans in die Viskosefaser deutlich erhöht werden (siehe Tabelle 2 und Figur 4). D.h. die Aufnahme von Wasser und die Fähigkeit Wasser zu adsorbieren konnten nicht nur gesteigert, sondern auch gezielt über den Xylangehalt der Faser eingestellt werden. Dies ist z. B. für die Anwendung in saugfähigen Produkten eine ganz neue Möglichkeit, Produkteigenschaften zu gestallten. Die Abszisse (Xylangehalt) in der Figur 4 bezieht sich erneut auf den Gesamtgehalt an Xylan in der Faser.

In der Figur 4 ist auch das Wasserrückhaltevermögen der gemäß Beispiel 6 hergestellten Faser (Gehalt an hochmolekularem Xylan: 10,0%) gezeigt. Dieses betrug 106,0%.

Die Eigenschaften der jeweils erhaltenen Viskosespinnmassen sowie der erhaltenen Fasern gemäß der Beispiele 7 und 8 sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst:

Beispiel		**7**	**8**
Filterwert		389	401

Beispiel		**7**	**8**
Partikel		4,5	5,0
Gesamt-Xylan Aufnahme	%	0	30,0
Gesamt-Xylan in der Faser	% od	0,5	2,2
Molekulargewichtsverteilung der Viskosefaser:			
Zahlenmittel Mn	kg/mol	22,1	22,0
Gewichtsmittel Mw	kg/mol	60,1	66,7
Polydispersitätsindex PDI (Mw/Mn)	-	2,7	3,0
Gewichtsanteil der Polymere mit DP<50	%	7,1	8,0
Gewichtsanteil der Polymere DP<100	%	15,3	15,1
Titer	dtex	1,40	1,45
Festigkeit konditioniert, 60% Verstreckung	cN/tex	26,8	25,8
Dehnung konditioniert, 60% Verstreckung	%	17,0	15,9
Arbeitsvermögen	%cN/tex	455,6	410,2

Tabelle 4. Eigenschaften von Viskosefasern hergestellt unter Zugabe von Xylan aus der Viskoseproduktion

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers nach dem Viskoseverfahren durch Formgebung einer Spinnmasse enthaltend Cellulosexanthogenat, dadurch gekennzeichnet, dass dem Cellulosexanthogenat Xylan in einem Anteil von zumindest 1 Gew.%, bezogen auf Cellulose, bevorzugt 1 Gew.% bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 15 Gew.% zugegeben wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylan in Form einer alkalischen Lösung zugegeben wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylan dem Cellulosexanthogenat als Bestandteil einer alkalischen Löselauge zugegeben wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylan aus einer beim Abpressen von alkalisiertem Zellstoff zu Beginn des Viskoseverfahrens anfallenden Presslauge stammt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Cellulosexanthogenat eine beim Abpressen von alkalisiertem Zellstoff zu Beginn des Viskoseverfahrens anfallende Presslauge zugegeben wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des zugegebenen Xylans ein hochmolekulares Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220, ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Xylan in einem Anteil von 1 Gew.% bis 20 Gew.%, vorzugsweise 3 Gew.% bis 15 Gew.%, bezogen auf Cellulose, zugegeben wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Xylan aus einem im Zuge eines Extraktionsschrittes bei der Herstellung eines Zellstoffes anfallenden hemicellulosenreichen Stoffstrom stammt.

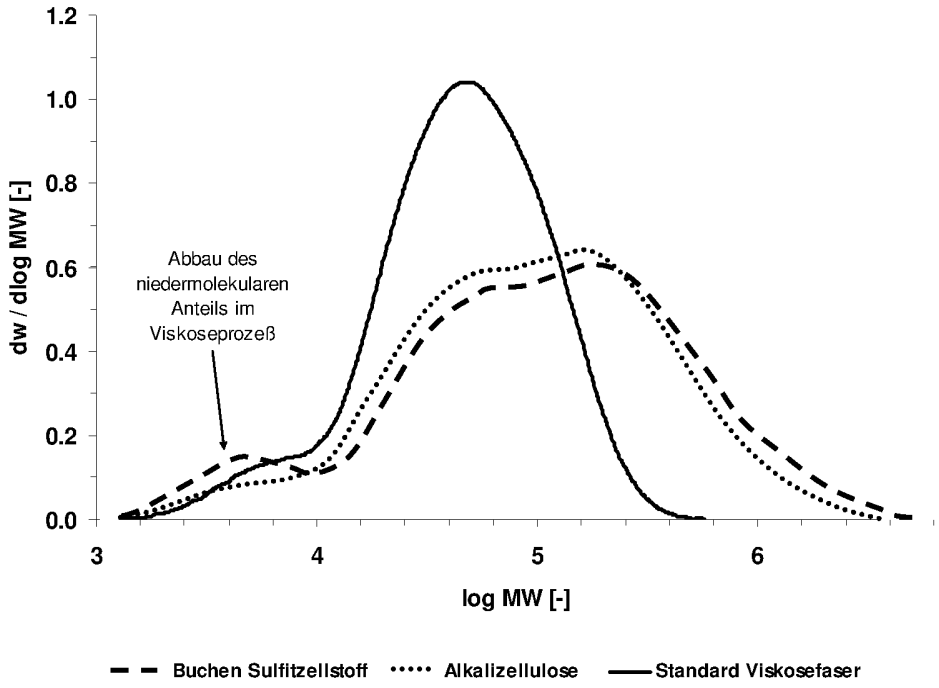
9. Nach dem Viskoseverfahren erhaltener cellulosischer Formkörper mit einem Anteil an hochmolekularem Xylan mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von

75 bis 350, bevorzugt 110 bis 220, von zumindest 0,5 Gew.% bezogen auf Cellulose, bevorzugt 2 Gew.% bis 8 Gew.%.

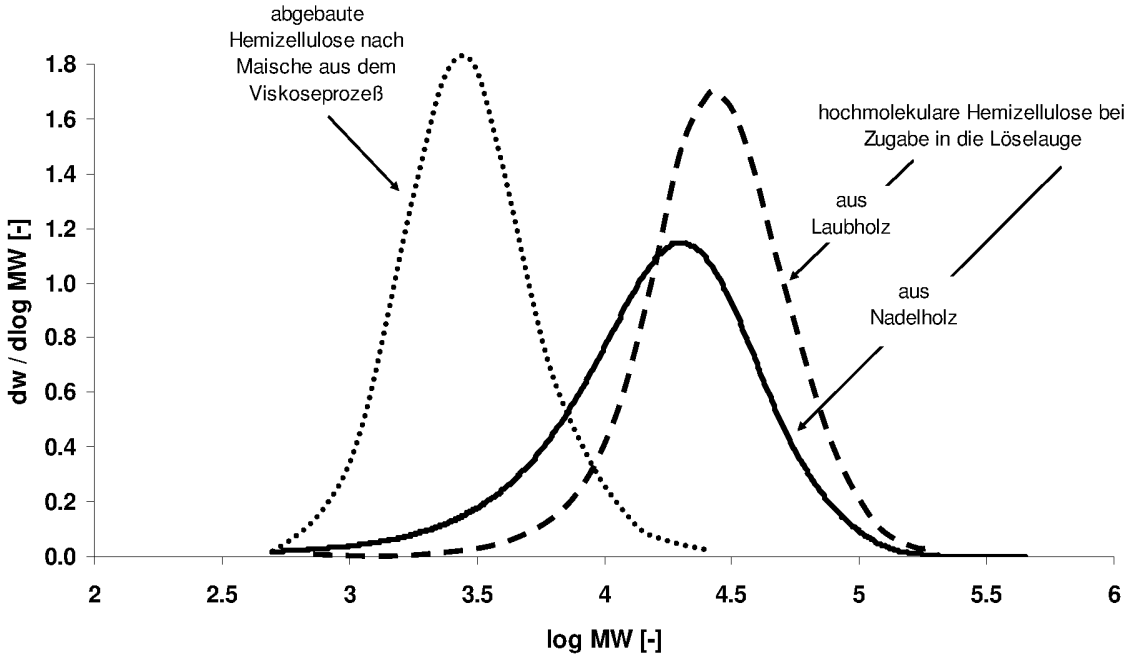
10. Cellulosischer Formkörper gemäß Anspruch 9 in Form einer Faser.

11. Verwendung eines cellulosischen Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10 in saugfähigen Produkten.

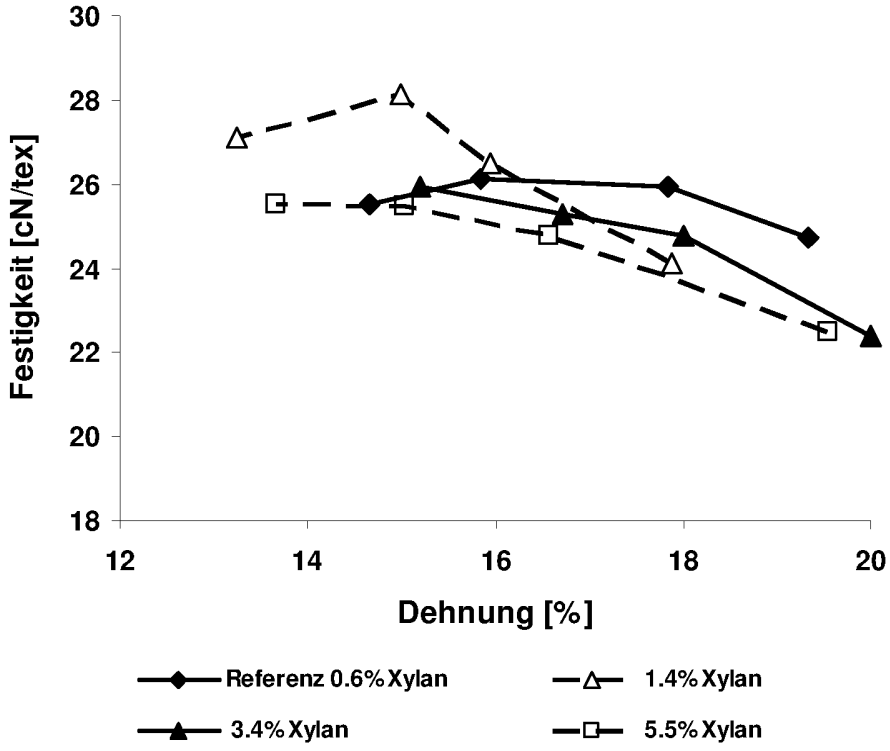
FIGUR 1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
dw / dlog MW [-]
Abbau des niedermolekularen Anteils im Viskoseprozeß
3
4
5
6
log MW [-]
Buchen Sulfitzellstoff
Alkalizellulose
Standard Viskosefaser

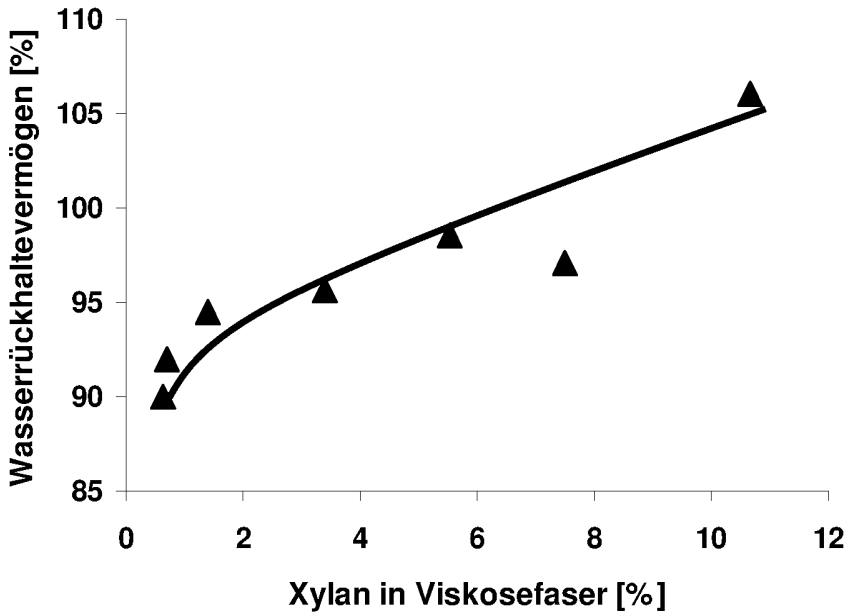
FIGUR 2


abgebaute
Hemizellulose nach
Maische aus dem
Viskoseprozeß
hochmolekulare Hemizellulose bei
Zugabe in die Löselauge
aus
Laubholz
aus
Nadelholz
dw / dlog MW [-]
log MW [-]
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6

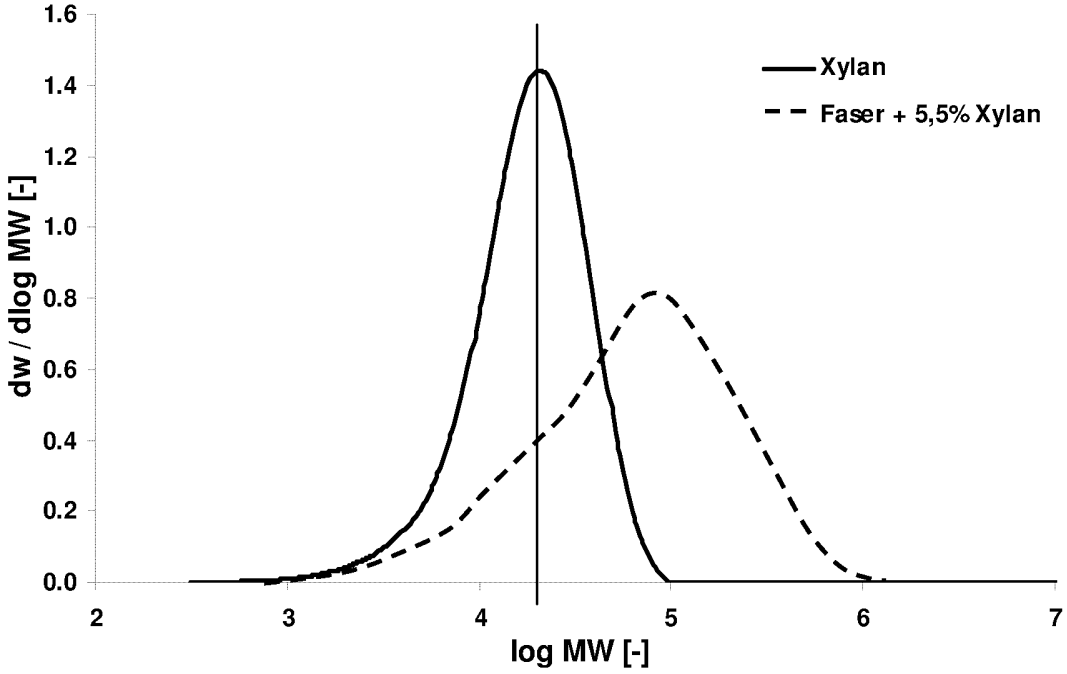
FIGUR 3


30
28
26
24
22
20
18
Festigkeit [cN/tex]
12
14
16
18
20
Dehnung [%]
Referenz 0.6% Xylan
1.4% Xylan
3.4% Xylan
5.5% Xylan

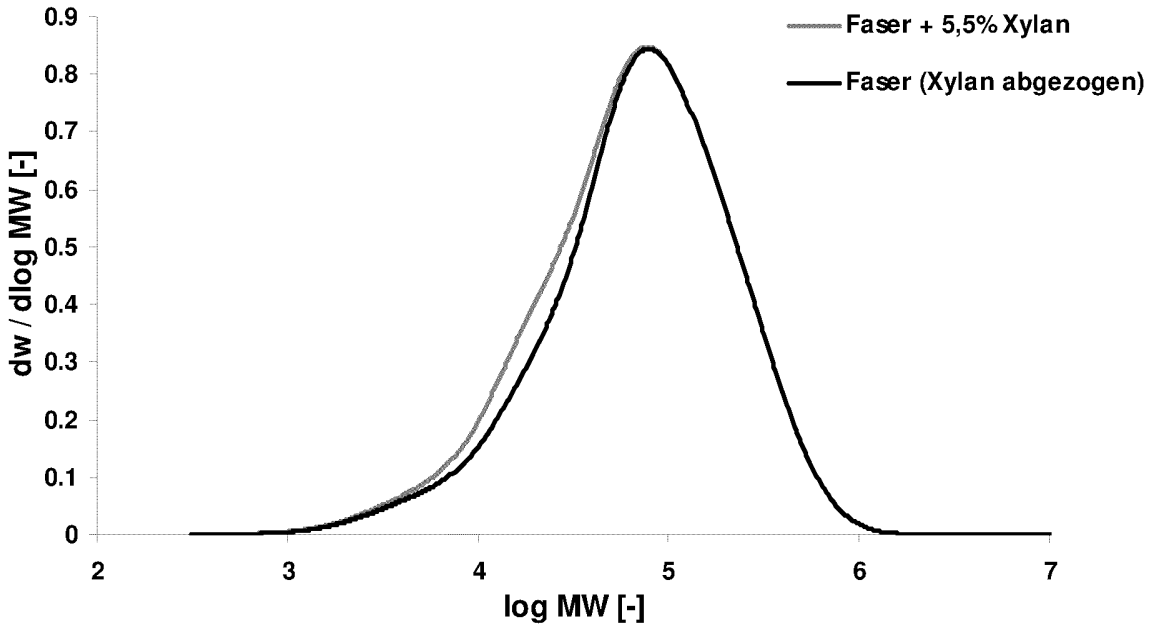
FIGUR 4


Wasserrückhaltevermögen [%]
110
105
100
95
90
85
0
2
4
6
8
10
12
Xylan in Viskosefaser [%]

FIGUR 5


1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
dw / dlog MW [-]
2
3
4
5
6
7
log MW [-]
Xylan
Faser + 5,5% Xylan

FIGUR 6


Faser + 5,5% Xylan
Faser (Xylan abgezogen)
dw / dlog MW [-]
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
2
3
4
5
6
7
log MW [-]

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:	
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:	
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):	
Konsultierte Online-Datenbank:	
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am eingereichten Ansprüchen erstellt.	

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
Y	US 20080001325 A1 Table 4; [0037], [0043] - [0050]; Patentansprüche 1, 2.	1 - 11
Y	AT 503610 B1 [00108] - [00133]	1 - 11
Y	DE 3000306 A1 Seite 2, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 14.	1 - 11
Y	Linda Östberg, Helena Hakansson, Ulf Germgard, "Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose", BioResources 7(1), 743-755, Published: 2012-01-05 Page 745, tables 1a, 1b.	1 - 11
Y	Katarzyna Dominial, "13C-C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Substituentenverteilung in Cellulosexanthogenaten", Dissertation Fakultät III der Technischen Universität Berlin, Berlin 2010. Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, 2.Absatz; Seiten 23,24.	1 - 11

Datum der Beendigung der Recherche:	Seite 1 von 1	Prüfer(in): BAUMSCHABL Franz

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:

- **X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand 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.