(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 726 973 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(21) Anmeldenummer: **95922341.3**

(22) Anmeldetag: **26.06.1995**

(51) Int Cl.[6]: **D01F 2/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT95/00134

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/07778 (14.03.1996 Gazette 1996/12)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERS**

PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE MOULDING

PROCEDE DE PRODUCTION D'UN CORPS MOULE CELLULOSIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT LV SI

(30) Priorität: **05.09.1994 AT 1698/94**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.1996 Patentblatt 1996/34

(73) Patentinhaber: **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**
4860 Lenzing (AT)

(72) Erfinder:
- **FIRGO, Heinrich**
  A-4840 Vöcklabruck (AT)
- **EICHINGER, Dieter**
  A-4840 Vöcklabruck (AT)
- **EIBL, Markus**
  A-4650 Lambach (AT)

(74) Vertreter: **Schwarz, Albin, Dr. Kopecky & Schwarz Patentanwälte**
Wipplingerstrasse 32/22
1010 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 356 419 **US-A- 4 416 698**

- **LENZINGER BERICHTE, Nr. 9, September 1994 LENZING, AUSTRIA, Seiten 81-89, H. FIRGO ET AL. 'KRITISCHE FRAGEN ZUR ZUKUNFT DER NMMO-TECHNOLOGIE'**
- **Melliand Textilberichte 6/1994, S. 458**
- **H. Temming & H. Grunert: "Temming-Linters", Peter Temming AG, Glückstadt (1965), S.11, 12, 14, 16, 22, 26**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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).

EP 0 726 973 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers.

Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässerigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter "organisches Lösungsmittel" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden. "Lösungsmittelspinnen" soll Auflösen und Spinnen ohne Derivatisierung bedeuten.

Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser der Gattung Lyocell bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt. Bei diesem Verfahren wird als Lösungsmittel N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung wird für den Begriff "tertiäre Aminoxide" stellvertretend die Abkürzung "NMMO" verwendet, wobei NMMO noch zusätzlich für das heute vorzugsweise verwendete N-Methylmorpholin-N-oxid steht.

Tertiäre Aminoxide sind schon seit langem als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide hochwertigen Chemiezellstoff ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. In den US-PSen 3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

Wenn die Lösung in einem Doppelschneckenextruder oder in einem Rührgefäß bereitet wird, muß der Zellstoff einer Voraktivierung unterzogen werden, um den Löseprozeß ausreichend schnell zu vollziehen (siehe "Das Papier", Heft 12, Seiten 784-788). Als Voraktivierung werden die Bildung und Regenerierung von Alkalicellulose oder eine hydrothermische Zellstoffbehandlung vorgeschlagen.

Auch gemäß der DD-A - 226 573 wird vor der Lösungsbereitung, die ebenfalls in einem Extruder durchgeführt wird, die Cellulose voraktiviert. Die genannte DD-A geht von einer NMMO-hältigen Cellulose-Suspension aus, die zunächst in einem Rührgefäß homogenisiert wird. Anschließend wird durch Zentrifugieren oder Abpressen die Stoffdichte auf 12,5 Massen% erhöht, auf einen Wassergehalt von 10 - 15 Massen% (bezogen auf NMMO) getrocknet und in einem Extruder mit Entgasungszone bei Temperaturen zwischen 75 und 120°C in eine klare Lösung übergeführt.

In der EP-A - 0 356 419 der Anmelderin wird ein Verfahren beschrieben, das in einem sogenannten Filmtruder durchgeführt wird, in welchem eine Suspension des zerkleinerten, hochwertigen Zellstoffs in einem wäßrigen tertiären Aminoxid in Form einer dünnen Schicht ausgebreitet über eine Heizfläche transportiert wird, wobei die Oberfläche dieser dünnen Schicht einem Vakuum ausgesetzt wird. Beim Transport der Suspension über die Heizfläche wird Wasser abgedampft und die Cellulose kann in Lösung gebracht werden, sodaß aus dem Filmtruder eine verspinnbare Celluloselösung ausgetragen wird.

Sämtliche der oben beschriebenen Verfahren verwenden als Ausgangsmaterial hochwertigen Chemiezellstoff, der z.B. aus Buchenholz oder Fichtenholz gewonnen wird. Über die Verwendung alternativer, cellulosehaltiger Materialien ist im Stand der Technik wenig bekannt.

Eine Verarbeitung lignocellulosischer Materialien im NMMO-Verfahren ist aus der WO 86/05526 bekannt. Für die Verarbeitung werden relativ aggressive Bedingungen empfohlen. So wird beispielsweise Pappelholz zunächst einem speziellen Hydrolyseverfahren unterzogen und das dabei erhaltene feste Produkt bei Raumtemperatur mit NMMO, das einen Wassergehalt von 13,5% aufweist, vermischt. Beim verwendeten NMMO handelt es sich um das bei Raumtemperatur in festem Zustand vorliegende Monohydrat des NMMO (Schmelzpunkt > 70°C). Die feste Mischung wird homogenisiert und auf 130°C erhitzt und aufgeschmolzen, wobei das hydrolysierte Holz in Lösung geht.

Auch in "Holzforschung", 42, Seiten 21-27 (1988) ist beschrieben, daß lignocellulosisches Material in einer Lösung von NMMO in Dimethylsulfoxid gelöst werden kann. Das eingesetzte NMMO ist keine wäßrige Lösung sondern besitzt einen Wassergehalt von 15%, was ebenfalls etwa dem Monohydrat entspricht.

Es ist wünschenswert, bei der Herstellung von Celluloselösungen weniger aggressive Bedingungen anzuwenden, bzw. einen Aufschmelzprozeß überhaupt zu vermeiden, da aus der Literatur bekannt ist, daß sowohl die Cellulose als auch NMMO bei erhöhter Temperatur einem Abbauprozeß unterliegen, und daß die Abbauprodukte die physikalischen Daten der Lyocell-Fasern, wie Festigkeit und Dehnung, verschlechtern.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Lyocell-Fasern, zur Verfügung zu stellen, welches alternative Zellstoffmaterialien verwendet, also keine Cellulose aus Nadel- und Laubhölzern, wobei die Lösungsbereitung möglichst schonend erfolgen soll. Ein Aufschmelzen eines festen Mischungsproduktes soll vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, insbesondere Cellulosefa-

sern, ist gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß

- ein cellulosehaltiges Material in eine wässerige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht wird, um das cellulosehaltige Material zu suspendieren,
- aus der Suspension unter intensivem Mischen und unter Anwendung von erhöhter Temperatur und verringertem Druck so lange Wasser abgezogen wird, bis eine Lösung von Cellulose gebildet wird, und daß
- die Lösung unter Verwendung eines Formwerkzeuges, insbesondere einer Spinndüse, geformt und in ein Fällbad eingebracht wird, um die gelöste Cellulose zu fällen,

mit der Maßgabe, daß als cellulosehaltiges Material im wesentlichen zerkleinertes Altpapier, zerkleinerte cellulosehaltige Fasergebilde und/oder zerkleinerte, mechanisch und/oder chemisch aufgeschlossene Einjahrespflanzen eingesetzt werden.

Unter Einjahrespflanzen werden sämtliche cellulosehaltigen Materialien außer den Nadel- und Laubhölzern verstanden. Einjahrespflanzen eignen sich bekanntlich im Viskoseverfahren schlecht oder überhaupt nicht zur Herstellung von Cellulosefasern. Das Viskoseverfahren verwendet Cellulose von Laub- und Nadelhölzer als Ausgangsmaterial. Die Erfindung beruht u.a. auf der Erkenntnis, daß die oben genannten alternativen Zellstoffe, die sich für das Viskoseverfahren nur schlecht eignen, nach dem Lyocell-Verfahren sehr gut verarbeitet werden können.

Die zur Herstellung der Suspension eingesetzte wässerige Lösung enthält das tertiäre Aminoxid zwischen 60 und 72 Massen%.

Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß als cellulosisches Material zusätzlich hochwertiger Chemiezellstoff eingesetzt wird, welcher üblicherweise zur Herstellung von Viskose verwendet wird. Es hat sich gezeigt, daß durch Zumischen von hochwertigem Zellstoff, z.B. Buchenholzzellstoff, qualitativ hochstehende Fasern hergestellt werden können, die mit jenen vergleichbar sind, welche ausschließlich aus hochwertigem Zellstoff hergestellt wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird am besten mit N-Methyl-morpholin-N-oxid durchgeführt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Lösung gebildet wird, indem

- die Suspension des alternativen Zellstoffmaterials kontinuierlich in ein evakuierbares, beheizbares Gefäß eingebracht wird,
- die eingebrachte Suspension zur Bildung von zwei Oberflächen schicht- bzw. filmartig mechanisch ausgebreitet wird,
- die ausgebreitete Suspension zur Wärmezufuhr über eine Oberfläche mit einer Heizfläche in Kontakt gebracht wird,
- die ausgebreitete Suspension unter intensivem Mischen über die Heizfläche transportiert wird,
- während des Transportes über die Heizfläche die dieser Heizfläche abgewandte, zweite Oberfläche einem verminderten Druck ausgesetzt wird, um Wasser zu verdampfen, bis das cellulosehaltige Material in Lösung gegangen ist, und
- die Lösung aus dem Gefäß kontinuierlich abgezogen wird.

Eine zweckmäßige Einrichtung, in welcher diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden kann, ist der Filmtruder. Es hat sich gezeigt, daß sich ein Filmtruder ganz besonders gut eignet, alternative Zellstoffe zu lösen. Es wird angenommen, daß dies auf die hohen Scherkräfte zurückzuführen ist, die im Filmtruder auftreten.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben.

Beipiel 1 (Alttextilien)

Alttextilien, die überwiegend aus Baumwollfasern bestanden, wurden mechanisch zerkleinert und ohne weitere Vorbehandlung in einer wäßrigen Lösung von NMMO mit einem Wassergehalt von 40 Massen% suspendiert, auf 70°C temperiert und in einem Laborkneter auf herkömmliche Weise bei einer Temperatur zwischen 90 und 105°C und unter vermindertem Druck zu einer Celluloselösung verarbeitet. Der Gehalt an Alttextilien wurde so gewählt, daß nach Abdampfen des überschüssigen Wassers eine Cellulosekonzentration von 10 Masse% erhalten wurde.

Die Celluloselösung war formbar und konnte zu Cellulosefasern versponnen werden. Die Faserdaten sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben, wobei als Vergleich die Daten von Fasern angegeben sind, die erhalten werden, wenn hochwertiger Chemiezellstoff verarbeitet wird.

Beispiel 2 (Altpapier)

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch statt Alttextilien deinktes Altpapier eingesetzt und die Suspension gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren in einem Filmtruder zu einer Lösung verarbeitet wurde. Einige Daten der aus der formbaren Celluloselösung ersponnenen Faser sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 3 (Strohzellstoff)

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch statt Alttextilien zerkleinerter Strohzellstoff mit lediglich 75% α-Cellulose eingesetzt wurde. Der Strohzellstoff wurde gewonnen, indem Stroh auf herkömmliche Weise nach dem Vorhydrolyse-sulfatverfahren aufgeschlossen wurde. Einige Daten der aus der formbaren Celluloselösung ersponnenen Faser sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

Einsatzmaterial	Chemiezellstoff	Strohzellstoff	Altpapier	Alttextilien
Faserfestigkeit kond. (cN/tex)	36	31	20	37
Faserdehnung kond. (%)	11	10	10	10
Faserfestigkeit naß (cN/tex)	30	23	n.b.	32
Faserdehnung naß (%)	13	13	n.b.	14
n.b. = nicht bestimmt				

Der Tabelle kann entnommen werden, daß die Faserdaten der Fasern, die aus den alternativen Zellstoffen Altpapier, Alttextil und Stroh hergestellt werden, mit jenen Daten vergleichbar sind, die für Fasern erhalten werden, die aus hochwertigem Chemiezellstoff hergestellt sind.

Mit den Beispielen wird weiters dokumentiert, daß das Lyocell-Verfahren, welches an sich bereits weit umweltverträglicher arbeitet als das Viskoseverfahren, eingesetzt werden kann, alternative Zellstoffe zu verarbeiten, mit deren Einsatz ein weiteres Umweltproblem gelöst werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, insbesondere Cellulosefasern, wobei

   - ein cellulosehaltiges Material in eine wässerige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht wird, um das cellulosehaltige Material zu suspendieren,
   - aus der Suspension unter intensivem Mischen und unter Anwendung von erhöhter Temperatur und verringertem Druck so lange Wasser abgezogen wird, bis eine Lösung von Cellulose gebildet wird, und daß
   - die Lösung unter Verwendung eines Formwerkzeuges, insbesondere einer Spinndüse, geformt und in ein Fällbad eingebracht wird, um die gelöste Cellulose zu fällen,

   dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosehaltiges Material im wesentlichen zerkleinertes Altpapier, zerkleinerte cellulosehaltige Fasergebilde und/oder zerkleinerte, mechanisch und/oder chemisch aufgeschlossene Einjahres-pflanzen eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Suspension eingesetzte wässerige Lösung das tertiäre Aminoxid zwischen 60 und 72 Massen% enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material zusätzlich hochwertiger Chemiezellstoff eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung gebildet wird, indem

- die Suspension kontinuierlich in ein evakuierbares, beheizbares Gefäß eingebracht wird,
- die eingebrachte Suspension zur Bildung von zwei Oberflächen schicht- bzw. filmartig mechanisch ausgebreitet wird,
- die ausgebreitete Suspension zur Wärmezufuhr über eine Oberfläche mit einer Heizfläche in Kontakt gebracht wird,
- die ausgebreitete Suspension unter intensivem Mischen über die Heizfläche transportiert wird,
- während des Transportes über die Heizfläche die dieser Heizfläche abgewandte, zweite Oberfläche einem verminderten Druck ausgesetzt wird, um Wasser zu verdampfen, bis das cellulosehaltige Material in Lösung gegangen ist, und
- die Lösung aus dem Gefäß kontinuierlich abgezogen wird.

Claims

1. Method of producing a cellulosic moulded body, in particular cellulose fibres, wherein

- a cellulose-containing material is introduced into an aqueous solution of a tertiary amine oxide in order to suspend the cellulose-containing material,
- water is distilled off from the suspension while mixing intensively and while applying elevated temperature and reduced pressure until a solution of cellulose is formed, and in that
- the solution is moulded using a moulding tool, in particular a spinneret, and introduced into a precipitation bath in order to precipitate the dissolved cellulose,

characterized in that essentially comminuted waste paper, comminuted cellulose-containing fibrous structures and/or comminuted, mechanically and/or chemically digested annual plants are used as cellulose-containing material.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the aqueous solution used to produce the suspension contains between 60 and 72% by mass of tertiary amine oxide.

3. Method according to Claim 1, characterized in that high-grade dissolving pulp is additionally used as cellulosic material.

4. Method according to one of Claims 1 to 3, characterized in that N-methylmorpholine N-oxide is used as tertiary amine oxide.

5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the solution is formed by

- continuously introducing the suspension into an evacuable, heatable vessel,
- the suspension introduced is spread out mechanically in sheet-like or film-like fashion to form two surfaces,
- the suspension spread out is brought into contact with a heating surface for the purpose of supplying heat via one surface,
- the spread-out suspension is conveyed across the heating surface while mixing intensively,
- during the conveyance across the heating surface, the second surface remote from said heating surface is exposed to a reduced pressure in order to evaporate water until the cellulose-containing material has dissolved, and
- the solution is continuously drawn off from the vessel.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un article moulé cellulosique, plus particulièrement, de fibres de cellulose, conformément auquel

- on introduit une matière contenant de la cellulose dans une solution aqueuse d'un oxyde d'amine tertiaire afin d'y mettre la matière contenant de la cellulose en suspension,
- à partir de la suspension et sous mélange intensif et utilisation d'une température élevée et d'une pression

réduite, on évacue de l'eau par succion, jusqu'au moment où se forme une solution de cellulose et

- on moule la solution en ayant recours à un outil de moulage, plus particulièrement, une filière de filage et on l'introduit dans un bain de précipitation, afin de faire précipiter la cellulose dissoute,

caractérisé en ce que, à titre de matière contenant de la cellulose, on utilise essentiellement des vieux papiers broyés, des objets en fibres contenant de la cellulose broyés et/ou des plantes annuelles broyées, mécaniquement et/ou chimiquement désagrégées.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse utilisée pour la préparation de la suspension contient l'oxyde d'amine tertiaire, à raison de 60 à 72% massiques.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise complémentairement de la pâte chimique de haute qualité.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise du N-méthyl-morpholine-N-oxyde, à titre d'oxyde d'amine tertiaire.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on forme la solution, pour autant que,

- on introduise la suspension en continu dans un récipient pouvant être mis sous vide et pouvant être chauffé,
- on étale mécaniquement la suspension introduite sous forme de couche ou sous forme de film, en vue de la formation de deux surfaces,
- on amène la suspension étalée en contact avec une surface chaude, en vue de l'apport de chaleur sur une surface,
- on transporte la suspension étalée sous mélange intensif sur la surface chaude,
- au cours du transport sur la surface chaude, on expose la seconde surface opposée à cette surface chaude à une pression réduite, en vue d'évaporer de l'eau, jusqu'à ce que la matière contenant de la cellulose soit passée en solution et
- on prélève la solution en continu hors du récipient.