



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2019 Patentblatt 2019/37

(51) Int Cl.:
D21C 9/00 (2006.01) **D21H 13/08 (2006.01)**
D21H 13/02 (2006.01) **D21H 11/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18160123.8**

(22) Anmeldetag: **06.03.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Opietnik, Martina**
4861 Schörfling am Attersee (AT)
- **Schild, Gabriele**
4863 Seewalche am Attersee (AT)
- **Möderl, Susanne**
4880 St. Georgen im Attergau (AT)
- **Körbler, Magdalena**
4860 Timelkam (AT)

(71) Anmelder: **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**
4860 Lenzing (AT)

(74) Vertreter: **Grünecker Patent- und Rechtsanwälte**
PartG mbB
Leopoldstraße 4
80802 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Silbermann, Verena**
4851 Gampern (AT)

(54) **ZELLSTOFF UND LYOCCELLFORMKÖRPER MIT REDUZIERTEM CELLULOSEGEHALT**

(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt spezielle Zellstoffzusammensetzungen, die es erlauben eine Lyocellfaser mit reduziertem Zelluloseanteil grosstechnisch stabil herzustellen, sowie die daraus hergestellte Lyocellfaser.

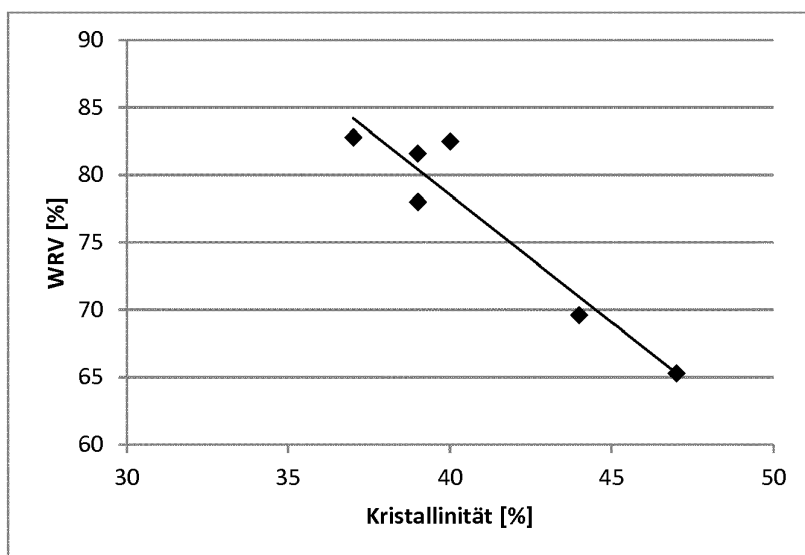


Abb. 1: Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens über die Kristallinität von TENCEL® und neuen Lyocell-Fasern

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt spezielle Zellstoffzusammensetzungen, die es erlauben eine Lyocellfaser mit reduziertem Zelluloseanteil grosstechnisch stabil herzustellen, sowie die daraus hergestellte Lyocellfaser.

Stand der Technik

[0002] Lyocellfasern werden in einer Vielzahl an Anwendungen verwendet. Dabei wird häufig aufgereinigte Zellulose als Rohstoff verwendet, mit einem sehr geringen Anteil an von Zellulose verschiedenen Bestandteilen.

[0003] Zellstoff wird aus Holz gewonnen, das nur zu 40-44 Gew. % aus Zellulose besteht. Da im Allgemeinen ein hoher Gehalt an Zellulose im Zellstoff von über 95 Gew. % für die Herstellung von Lyocellformkörpern gefordert wird, geht ein Großteil des Rohstoffes für die stoffliche Nutzung während der Kochung und Bleiche verloren. Bekannt sind hierbei eine Vielzahl an Möglichkeiten insbesondere den Anteil an Hemizellulosen gezielt zu verringern, sowohl bei der Zellstoffgewinnung auf dem Weg des Holzes zum Zellstoff bzw. zum Lyocell-Endprodukt:

- a) Aufschluss: Ein Großteil der Hemizellulosen geht in der Sulfit-Kochung verloren; während im alkalischen Aufschluss die Vorhydrolyse speziell zur Entfernung der Hemizellulosen der Kochung vorgeschaltet wird.
- b) Bleiche: in der Regel zur Eliminierung von Rest-Lignin und/ oder zur optischen Aufhellung, zerstört aber auch Hemizelluloseanteile
- c) Teilweise Unlöslichkeit von verzweigten Hemizelluloseanteilen im Lyocell-Lösungsmittel
- d) Abbau im DOPE mit nachfolgender Auflösung im Spinnbad

[0004] Zwar gibt es starke Bestrebungen, diese anderen Bestandteile auch stofflich als Nebenprodukte zu nutzen. Die Umsetzung erfolgt aber nur in geringen Mengen aufgrund bekannter technischer Restriktionen. In den Ablaugen der Zellstoffgewinnung liegen diese weiteren Holzbestandteile in der Form einer Vielzahl verschiedenster Abbauprodukte vor, noch dazu in Mischung mit starken Säuren oder Laugen, was die Auftrennung und Weiterverarbeitung extrem erschwert.

[0005] Dennoch wurden in den vergangenen Jahren Anstrengungen unternommen, um die Rohstoffbasis für Lyocellprodukte zu verbreitern, durch den Einsatz von Zellulosen mit einem erhöhten Anteil an Lignin und/oder Hemizellulosen. Beispielhaft beschreiben die US 6440523 und die US 6444314 derartige Ansätze:

[0006] Der in diesen Schriften verfolgte Ansatz besteht im Wesentlichen darin, dass sie entweder den entsprechenden Zellstoff (Pulp) und/oder die daraus hergestellten Lyocellprodukte beschreiben, die neben dem Zelluloseanteil auch einen Hemizellulosenanteil von mehr als 5 Gew. % aufweisen. Allerdings wird in allen diesen Schriften es als wesentlich angesehen, dass die dort beschriebenen höheren Hemizelluloseanteile nur dann möglich sind, wenn gleichzeitig eine Reihe an weiteren wesentlichen Bedingungen erfüllt werden. Diese sind beispielsweise eine bestimmte Viskosität des Zellstoffes, eine maximale Kupferzahl und/oder eine maximale Kappazahl.

[0007] Obwohl in diesen Schriften Lyocellprodukte beschrieben werden ist es bemerkenswert, dass die auf diesen Schutzrechten beruhenden Entwicklungen bis heute nicht großtechnisch realisiert wurden, obwohl der Einsatz insbesondere von Zellstoffen mit höherem Hemizellulosegehalt deutliche Kosten- und damit Wettbewerbsvorteile bringen sollte. Dies könnte wohl den Schwierigkeiten beim up-scaling aus dem Labormaßstab und den erzielbaren Fasereigenschaften, die den Erwartungen des Textil- und Nonwovens-marktes nicht entsprechen, geschuldet sein.

Aufgabe der Erfindung

[0008] Im Sinne einer möglichst hohen Ressourcenausnutzung wäre es wünschenswert, aus dem Rohstoff Holz möglichst viele stoffliche Anteile zur Herstellung einer Lyocellfaser verwenden zu können. Das vorrangige Ziel im Streben nach möglichst umfassender Nachhaltigkeit und einem wirklich effektiven Bioraffinerie-Konzept muss sein, das natürliche Rohmaterial Holz von Anfang an so umfassend wie möglich für das Hauptprodukt, nämlich Lyocellformkörper, zu nutzen. Die Gewinnung von Nebenprodukten bleibt dabei von hoher Wichtigkeit, insgesamt bleibt dies aber nachrangig. Die bisherigen Bemühungen dahingehend sind gescheitert, da die Reduktion des Zellulosegehaltes in der Faser entweder zu einer massiven Veränderung der Material- und Eigenschaftsparameter der resultierenden (Lyocell-)Faser (oder anderer Varianten von Formkörpern) geführt hat oder andererseits keine stabile grosstechnische Produktion möglich war. Im Gegenteil, für die großtechnische Anwendung eines Chemiezellstoffes im Lyocell-Verfahren wird in einer Vielzahl von Patenten und Publikationen gefordert, dass der Gehalt an Lignin, Hemizellulosen und akzessorischen Bestandteilen äußerst gering sein soll.

[0009] Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, grosstechnisch einsetzbare Technologien zur Verfügung zu stellen, die eine Verminderung des Zelluloseanteils in der Fertigfaser durch Erhöhung des Anteils anderer Holzbestandteile, insbesondere von Hemizellulosen, aber auch Lignin, ohne wesentliche Einschränkungen in Bezug zu den resultierenden

Materialparametern ermöglichen. Derzeit sind trotz der Vielzahl an Ansätzen im Stand der Technik keine grosstechnisch brauchbaren Verfahren zur Herstellung derartiger Lyocell-Produkte mit vermindertem Zelluloseanteil bekannt.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0010] Die vorstehend genannten Probleme aus dem Stand der Technik werden durch die vorliegende Erfindung überwunden. Die vorliegende Erfindung stellt einen Zellstoff gemäß Anspruch 1 zur Verfügung, ein Lyocellprodukt gemäß Anspruch 9, sowie die Verfahren nach Anspruch 16 und 18. Bevorzugt Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben sowie der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung.

[0011] Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung die folgenden Aspekte zur Verfügung, sowie die in den Unteransprüchen als auch der Beschreibung angeführten bevorzugten Ausführungsformen.

1. Zellstoff, geeignet zur Herstellung von Lyocellformkörpern, mit einem Anteil an Zellulose von 90 Gew.-% oder weniger und einem Anteil an Hemizellulosen von mindestens 7 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der in der Hemizellulose vorliegenden C5/Xylan- zur C6/ Mannan-Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt.

2. Zellstoff nach Ausführungsform 1, wobei das C5/C6-Verhältnis im Bereich von 25:1 bis 1:2 liegt.

3. Zellstoff nach Ausführungsform 1 und/oder 2, wobei der Anteil an Hemizellulosen 10 Gew.-% oder mehr beträgt.

4. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, dessen Hemizellulosen in nativem Zustand vorliegen, durch Verarbeitungsprozesse chemisch verändert oder in einem separaten Prozessschritt chemisch modifiziert bzw. funktionalisiert wurden.

5. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, mit einem Ligningehalt von mehr als 1 Gew.-%.

6. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei der Zellulosegehalt durch das Vorhandensein von Lignin, akzessorischen Bestandteilen aus dem Holz und/oder die Zugabe von metallischen Verbindungen weiter reduziert wird.

7. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, mit einem Xylananteil von 9 Gew.-% oder mehr und/oder einem Mannangehalt von 6 Gew.-% oder mehr.

8. Zellstoff nach Ausführungsform 7, mit einem Xylangehalt von 9 Gew.-% oder mehr und einem Mannangehalt von 1 Gew.-% oder weniger.

9. Lyocellformkörper, hergestellt unter Verwendung des Zellstoffs nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8.

10. Lyocellformkörper nach Ausführungsform 9, wobei der Formkörper ausgewählt ist unter Fasern, Filamenten, Stapelfasern, Nonwoven-Gewirken, Filmen und Pulvern in sphärischer Form.

11. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 und/oder 10, wobei der Formkörper eine Faser, ein Filament oder eine Stapelfaser ist, mit einem Zellulosegehalt von weniger als 90 Gew.-%, einem Hemizellulosegehalt von mehr als 5 Gew.-% und einem C5/C6-Verhältnis von 125:1 bis 1:3, bevorzugt 25:1 bis 1:2.

12. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 11, wobei der Hemizellulosegehalt mehr als 10 Gew.-% beträgt.

13. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 12, wobei der Formkörper eine Faser, ein Filament oder eine Stapelfaser ist mit einem WRV von größer als 70%, bevorzugt größer als 75%, insbesondere größer als 80%.

14. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 13, wobei der Formkörper eine Kristallinität von 40% oder weniger aufweist.

15. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 14, mit einem Ligningehalt von mehr

als 0 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%.

16. Verfahren zur Herstellung eines Lyocellformkörpers, umfassend die Auflösung eines Zellstoffs mit einem Anteil an Zellulose von 90 Gew.-% oder weniger und einem Anteil an Hemizellulosen von mindestens 7 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der in der Hemizellulose vorliegenden C5/Xylan- zur C6/ Mannan-Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt, in einem geeigneten Lösungsmittel, und Formung der Lösung zu einem Lyocellformkörper.

17. Verfahren nach Ausführungsform 16, wobei der Lyocellformkörper durch ein Lyocell-Spinnverfahren erhalten wird.

18. Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffs nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei das Verfahren mindestens einen der folgenden Schritte umfasst:

- a) Mischen eines reinen Zellstoffs mit Xylan und/oder Mannan;
- b) Behandeln eines Zellstoffs mit einem Hemizelluloseanteil einschließlich Mannan, durch chemische und/oder physikalische Verfahren, um den Hemizellulosenanteil und/oder die Zusammensetzung der enthaltenen Hemizellulose zu modifizieren;
- c) Herstellung eines Zellstoffs unter Einsatz von Nadel und/oder Laubhölzern;
- d) Mischen eines Mannan freien Zellstoffs mit einem Hemicellulose reichen Zellstoff und optional anschließende chemische und/oder physikalische Behandlung der Mischung zur Einstellung des Hemizellulosegehalts und/oder der Zusammensetzung des Hemizelluloseanteils;
- e) Mischen zweier Zellstoffe mit unterschiedlichem Hemicellulosegehalt und/oder Hemicellulosenzusammensetzung, und optional anschließende chemische und/oder physikalische Behandlung der Mischung zur Einstellung des Hemizellulosegehalts und/oder der Zusammensetzung des Hemizelluloseanteils.

19. Verfahren nach Ausführungsform 18, wobei die unterschiedlichen Zellstoffe ausgewählt werden unter Laub- und Nadelholz basierten Zellstoffen.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0012]

Abb.1 zeigt die Korrelation von Kristallinität und Wasserrückhaltevermögen von Lyocellfasern der vorliegenden Erfindung sowie von Standard-Lyocellfaser.

Abb.2 zeigt das Verhältnis von Xylan zu Mannan in Sulfitzellstoff in Abhängigkeit vom H-Faktor beim Einsatz von Buchenholz.

Abb.3 zeigt das Verhältnis von Xylan zu Mannan in Sulfitzellstoff in Abhängigkeit vom H-Faktor beim Einsatz von Fichtenholz.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Wenn im Lyocellprozess der Anteil an Zellulose reduziert wird, bedeutet dies, dass die Einsparung durch andere Stoffe aus dem Holzrohstoff wettgemacht werden soll. Dabei stellt sich das Problem der Prozessstabilität oder der Eigenschaftsveränderung, wenn der Zelluloseanteil gesenkt wird, wie bereits vorstehend ausgeführt. Die wesentlichen Anteile von nichtzellulosischem Material beim Rohstoff Holz sind die Hemizellulosen (im Wesentlichen Polyosen aus den Zuckermolekülen Xylose, Arabinose, Mannose, Galactose, Glucose und Rhamnose), Lignin und akzessorischen Bestandteile.

[0014] Zellulose: Sie stellt die Gerüstsubstanz der Zellwände im Holz dar und dient vorwiegend der Zugfestigkeit. Die langen Molekülketten aus Glukoseeinheiten sind in sogenannten Fibrillen mehrfach in helikaler Struktur zusammengelagert. Diese helikale Anordnung in der Zellwand sorgt für eine gute Biegefestigkeit des Baumes z.B. bei einer Windbelastung oder des Holzes z. B. in einer Dachkonstruktion. Zellulose ist hydrophil, aber aufgrund seiner hohen Kristallinität nicht wasserlöslich.

[0015] Lignin: Bindemittel für den festen Verbund der Zellulose in Form einer amorphen Matrix. Damit ist Lignin hauptsächlich für die Druckfestigkeit verantwortlich, ist andererseits wenig flexibel und im Gegensatz zur Zellulose hydrophob. Es ist für das Stehvermögen des Baumes zuständig. Pflanzen, die kein Lignin einlagern, erreichen nur

geringe Wuchshöhen. Lignin ist biologisch relativ stabil und biologisch nur langsam abbaubar.

[0016] Hemizellulose im Sinne der vorliegenden Erfindung sind im Holz vorliegende Komponenten in Form kurzkettiger Polymere aus C5 und/oder C6-Zuckern. Im Gegensatz zu Zellulose weisen sie Seitengruppen auf und können daher nur in viel geringerem Ausmaß Kristalle bilden. Ihre Grundbausteine sind Mannose, Xylose, Glucose, Rhamnose, Galactose. Die Seitengruppen bestehen vorzugsweise aus Arabinoseseiten, Acetylgruppen und Galactoseresten sowie O-Acetylgruppen und 4-O-Methylglucuronsäuresidein. Es ist bekannt, dass sich Mannane vorzugsweise mit Zellulose assoziieren, während Xylane eher mit Lignin assoziieren. Die Zusammensetzung der Hemicellulosen ist je nach verwendeter Holzart stark unterschiedlich. Im Laufe des Verarbeitungsprozesses bei der Herstellung von Zellstoff werden Seitenketten zum Teil abgetrennt und die Polymerketten aufgespalten. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst die Bezeichnung Hemizellulose solche in ihrer nativen Struktur wie auch solche, die durch ihre Verarbeitung verändert wurden und ebenfalls solche, die durch gezielte chemische Modifikation für den jeweiligen Verwendungszweck eingestellt wurden. Ebenfalls umfasst sind auch kurzkettige Zellulosen und andere Polyosen mit einem DP von bis zu 500.

[0017] Akzessorische Bestandteile: Akzessorische Bestandteile sind organische und anorganische Begleitstoffe aus dem Holz, die nicht Lignin, Zellulose und Hemizellulose sind, und üblicher Weise Salze und niedermolekulare organische Verbindungen mit bis zu etwa 100 Atomen umfassen, wie Tannine, Harze, Fette und Wachse, Gerb- und Huminstoffe, Terpene, Terpene und phenolische Verbindungen, Pektine, Suberine, Polyphenole und Polyosen.

[0018] Wenn nun der Zelluloseanteil wie gewünscht in einem Zellstoffmaterial gesenkt wird und andere Bestandteile des Rohstoffes Holz diese Reduktion kompensieren sollen, hat sich überraschenderweise gezeigt, dass es nur durch die Kombination von verschiedenen Zuckerarten in einem bestimmten Verhältnis möglich ist, einen Zellstoff anzugeben, der trotz seines verringerten Zelluloseanteils eine großtechnische Herstellung von Lyocellprodukten sicher ermöglicht, wobei diese Produkte ebenfalls einen verringerten Zelluloseanteil aufweisen, dennoch aber zufriedenstellende Produkteigenschaften aufweisen.

[0019] Erfindungsgemäß ist wesentlich, dass bei einem reduzierten Zelluloseanteil im Zellstoff von weniger als 90 Gew.-% ein Anteil an Hemizellulosen von mindestens 7 Gew.-% vorliegt, wobei dass das Verhältnis von Zuckern mit fünf C-Atomen wie z. B. Xylan zu Zuckern mit sechs C-Atomen wie z. B. Mannan (im Folgenden C5/C6-Verhältnis genannt) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt.

[0020] Mit einem derartigen Zellstoff lässt sich überraschenderweise die großtechnische Herstellung von Lyocellprodukten sicher realisieren, obwohl der Zelluloseanteil im Zellstoff abgesenkt ist.

[0021] Die hier verwendeten Zellstoffe, die bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, zeigen, wie bereits ausgeführt, einen relativ hohen Gehalt an Hemizellulosen mit der hier definierten Zusammensetzung. Im Vergleich mit Standardzellstoffen mit geringen Hemizellulosegehalt, verwendet insbesondere im Stand der Technik für die Herstellung von Standard Lyocellfasern, zeigen die bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zellstoffe auch noch weitere Unterschiede, die nachfolgend aufgeführt sind.

[0022] Im Vergleich mit Standardzellstoffen zeigen die bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zellstoffe eine eher fluffige Anschauung. Dies resultiert nach der Vermahlung (während der Herstellung von Startmaterialien für die Herstellung von Spinnlösungen für den Lyocellprozess) in einer Partikelgrößenverteilung mit einem hohen Anteil an größeren Partikeln. Resultierend daraus ist die Schüttdichte viel geringer, im Vergleich mit Standardzellstoffen mit einem geringen Hemizellulosegehalt. Eine derart niedrige Schüttdichte erfordert Adaptionen im Hinblick auf Dosierungsparameter (z.B. Dosierung unter Verwendung von mindestens zwei Vorratsbehältern) bei der Herstellung der Spinnlösungen. Zusätzlich zeigen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eingesetzten Zellstoffe ein Imprägnierungsverhalten gegenüber NMMO, das im Vergleich mit Standardzellstoffen zeigt, dass hier die Imprägnierung schwieriger ist. Dies kann überprüft werden durch die Evaluierung des Imprägnierungsverhaltens mit der Cobb-Evaluierung. Während Standardzellstoffe typischerweise einen Cobb-Wert von mehr als 2,8 g/g zeigen (bestimmt in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 535 mit Adaptionen im Hinblick auf die Verwendung einer wässrigen Lösung von 78% NMMO bei 75°C mit einer Imprägnierungszeit von zwei Minuten) zeigen die vorzugsweise im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zellstoffe Cobb-Werte von etwa 2,3 g/g. Dies erfordert Adaptionen während der Herstellung von Spinnlösungen, wie erhöhte Lösungszeit (z.B. erläutert in WO 94/28214 und WO 96/33934) und/oder Temperaturanpassung und/oder erhöhte Scherung während der Auflösung (z.B. WO 96/33221, WO 98/05702 und WO 94/8217). Dies ermöglicht die Herstellung von Spinnlösungen die es ermöglichen, die hier beschriebenen Zellstoffe in einem Standardlyocellverfahren einzusetzen).

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt der Zellstoff, verwendet für die Herstellung von Lyocellprodukten, vorzugsweise Fasern, wie hier beschrieben, eine SCAN-Viskosität im Bereich von 300 bis 440 ml/g, insbesondere 320 bis 420 ml/g, stärker bevorzugt 320 bis 400 ml/g. Die SCAN-Viskosität wird in Übereinstimmung mit SCAN-CM 15:99 bestimmt, unter Verwendung einer Cupriethyldiaminlösung, einer Methode die dem Fachmann bekannt ist und die mit kommerziell erhältlichen Vorrichtungen durchgeführt werden kann, wie mit der Vorrichtung Auto PulPVA PSL Rheotek, erhältlich von der Firma PSL-Reotek. Die SCAN-Viskosität ist ein wichtiger Parameter der insbesondere die Verarbeitung der Zellstoffe bei der Herstellung von Spinnlösungen beeinflusst. Selbst wenn zwei Zellstoffe eine große Übereinstimmung im Hinblick auf ihre Zusammensetzung etc. zeigen, führen unterschiedliche

SCAN-Viskositäten zu einem vollständig verschiedenen Verhalten während der Verarbeitung. In einem direkten Lösungsspinnverfahren, wie dem Lyocellverfahren wird der Zellstoff in NMMO als solches aufgelöst. Es existiert kein Reifungsschritt, vergleichbar beispielsweise mit dem Viskoseverfahren, wo der Polymerisationsgrad der Zellulose an die Bedürfnisse des Verfahrens angepasst werden kann. Daher sind die Spezifikationen für die Viskosität eines Rohzellstoffes typischerweise für den Lyocellprozess in einem kleinen Zielfenster. Ansonsten können Probleme während der Produktion auftreten. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die Zellstoffviskosität vorzugsweise wie zuvor beschrieben ist. Geringere Viskositäten führen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Lyocellprodukte. Höhere Viskositäten können insbesondere zu einer erhöhten Viskosität der Spinnlösung führen, so dass das Spinnen insgesamt langsamer wird. Mit geringeren Spinnengeschwindigkeiten werden auch geringere Zugverhältnisse erhalten, was erneut einen signifikanten Einfluss auf die Faserstruktur und die Fasereigenschaften haben kann (Cabohydrate Polymers 2018, 181, 893-901). Dies würde Verfahrensadaptionen erfordern, die zu einer Kapazitätsverringerung führen würden. Die Verwendung von Zellstoffen mit den hier definierten Viskositäten ermöglicht dem gegenüber eine einfache Verarbeitung und die Herstellung von Produkten hoher Qualität.

[0024] Der Ausdruck "Lyocellprozess", bzw. die Ausdrücke "Lyocelltechnologie" und "Lyocellverfahren", sowie sie hier verwendet werden, benennen einen Direktlösungsprozess von Holzcellulosezellstoff oder anderen Zellulose basierten Ausgangsmaterialien in einem polaren Lösungsmittel (z.B. N-Methylmorpholin-n-oxid(NMMO, NMO) oder ionischen Flüssigkeiten). Kommerziell wird diese Technologie verwendet um eine Gruppe an Cellulosestapelfasern herzustellen, kommerziell erhältlich von der Lenzing AG, Lenzing, Österreich unter der Marke TENCEL® oder TENCEL™), die weit verbreitet in der Textilindustrie oder der Nonwoven-Industry verwendet werden. Andere Celluloseformkörper erhalten durch die Lyocelltechnologie wurden auch bereits hergestellt. In Übereinstimmung mit diesem Verfahren wird die Celluloselösung üblicherweise in einem sogenannten dry-wet-spinning-Verfahren extrudiert, unter Verwendung eines Formungswerkzeugs und die geformte Lösung erreicht z.B. nach dem Passieren eines Air-Gaps in ein Fällbad, wo der geformte Körper erhalten wird durch das Ausfällen der Cellulose. Der Formkörper wird gewaschen und optionale getrocknet, nach weiteren Behandlungsschritten. Ein Verfahren für die Herstellung von Lyocellfasern ist z.B. beschrieben in US 4246221, WO 93/19230, WO 95/02082 oder WO 97/38153. Soweit die vorliegende Erfindung die Nachteile des Standes der Technik diskutiert, und auf die einzigartigen Eigenschaften der neuen Produkte, hier offenbart und beansprucht, diskutiert, insbesondere im Kontext des Einsatzes von Laborausrüstungen (insbesondere im Stand der Technik) oder im Zusammenhang von (semi-kommerziellen) Pilotanlagen und kommerziellen Faserspinneinheiten ist die vorliegende Erfindung so zu verstehen, dass sie auf Einheiten verweist, die im Hinblick auf ihre respektiven Produktionskapazitäten wie folgt definiert werden können:

Semi-kommerzielle Pilotanlage: etwa 1 kt/a

Kommerzielle Einheit größer 30 kt/a

[0025] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, dass insbesondere bei der Faserherstellung im Rahmen eines Lyocellprozesses eine Orientierung in Produktionsrichtung und eine Verstreckung der Fasern stattfindet. Aus einem anfänglichen mehr oder weniger orientierungslosen Mix von verschiedenen Polymeren und anderen Bestandteilen im Dope

wird durch die starke Querschnittverengung an der Spinn Düse eine erste Orientierung der Polymere in Produktionsrichtung erreicht. Durch die zusätzliche Verstreckung im Luftspalt nach der Spinn Düse und während der folgenden Prozessschritte entsteht eine verstreckte orientierte Faserstruktur der Polymere. Diese Vorgänge sind aus der Fachliteratur gut bekannt.

[0026] Dabei werden die Fasereigenschaften von der Art und von der Zusammenlagerung der Polymere stark beeinflusst. Es ist weiterhin bekannt, dass zellulosische Fasern, die nach dem Lyocell-Prozeß hergestellt sind, eine sehr hohe Kristallinität von ca. 44 bis 47% aufweisen, während Fasern aus dem Viskoseprozess eine Kristallinität von ca. 29 bis 34% aufweisen. Die Kristallinität beschreibt die Ausrichtung der Zellulosepolymere zu einander und damit z.B. ihre Fähigkeit Wasser aufzusaugen, zu quellen und einzulagern. Zusätzlich sind die Polymerketten in den nicht-kristallinen Bereichen der Lyocellfasern stärker geordnet als bei Viskosefasern. Dadurch quellen gewöhnliche Lyocellfasern weniger und sind weniger für stark saugfähige Produkte geeignet als Viskosefasern.

[0027] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Zellstoffe mit vermindertem Zellulosegehalt wird unerwarteter Weise eine ganz andere Art der Aggregation der Polymere und damit eine andere Struktur der Lyocell-Fasern ermöglicht. Deren Kristallinität liegt deutlich niedriger, typischer Weise 40% oder weniger, wie 39% oder weniger und beispielsweise im Bereich von 38% bis 30%, wie beispielsweise im Bereich von 37 bis 33%.

[0028] Die Werte für WRV für Fasern in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, isoliert oder in Kombination mit den hier beschriebenen anderen bevorzugten Ausführungsformen, bevorzugt in Kombination mit den hier beschriebenen Werten für die Kristallinität der Faser, betragen bevorzugt 70% oder mehr, insbesondere 75% oder mehr, wie 80% oder mehr, z.B. von 70 bis 85%.

[0029] Es ist aus der Literatur bekannt, dass auch Xylane eine Kristallstruktur ausbilden, sofern ihre Seitenketten im Verlauf des Produktionsprozesses abgespalten wurden und sie aus einer reinen Xylanlösung ausgefällt werden (Fengel, Wegener S. 113; Fengel D, Wegener G (1989): Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions; Walter de Gruyter Verlag). Das gleiche gilt für Mannan (ebenda; S. 119). In der vorliegenden Erfindung zeigen sich jedoch entgegengesetzte Effekte. Die Polymere einschließlich der Zellulose liegen im Dope in einer Mischung vor und werden so auch ausgesponnen und ausgefällt. Weiterhin weisen die Hemizellulosen noch Seitengruppen auf, da die Glucuronsäure-Seitengruppen des Xylans unter den Bedingungen des sauren Aufschlusses vergleichsweise stabil sind (Sixta H (Ed.) (2006): Handbook of Pulp Vol. 1; Wiley VCH S. 418). Die Hemizellulosen erfüllen also alle Bedingungen, um die Kristallbildung der Zellulose zu stören und somit eine im Vergleich zu Standard-Lyocell-Fasern ungeordnetere Struktur zu bilden. Somit würde der Fachmann erwarten, dass bei höherem Hemicellulosegehalt und verringertem Zellulosegehalt unbrauchbare Produkte, insbesondere Fasern entstehen. Es hat sich jedoch unerwartet gezeigt, dass durch den Gehalt an Hemizellulosen in Kombination mit dem C5/C6-Verhältnis Produkteigenschaften gezielt gesteuert werden können. Durch diese Mischung verschiedener Zuckerpolymeren werden immer noch Kristallinitätswerte erreicht, die über den Kristallinitätswerten von Viskosefasern liegen, dennoch erhöht sich nun die Zugänglichkeit der Faser insgesamt für Wasser, so dass das Wasserrückhaltevermögen (WRV) deutlich gesteigert werden kann. Diese verbesserte Saugfähigkeit ist für verschiedene Einsatzbereiche von entscheidendem Vorteil, z. B. für den Einsatz im Nonwovens-Bereich. Dieser Zusammenhang zwischen sinkender Kristallinität und steigendem Wasserrückhaltevermögen für Lyocell Fasern ist in Abbildung 1 dargestellt und kann wie oben beschrieben durch die gezielte Reduktion des Zellulosegehalts in der Faser eingestellt werden.

[0030] Wie in den Beispielen gezeigt, sind die Qualitäten der neuen Lyocell Fasern mit reduziertem Zelluloseanteil denen herkömmlicher TENCEL® Fasern ähnlich. Es wird deutlich, dass die Faserfestigkeiten leicht unter denen der TENCEL® Fasern liegen, in den Beispielen als Festigkeit und Arbeitsvermögen gemessen. Gleichzeitig konnte der Zellulosegehalt deutlich gesenkt werden, in den Beispielen als Glucanwert erfasst. Durch die Aufnahme anderer Holzbestandteile sinkt die Kristallinität um bis zu 21% und die Saugfähigkeit steigt um bis zu 27% deutlich an, in den Beispielen als Kristallinitätsindex und Wasserrückhaltevermögen gemessen. Interessanter Weise liegen die Kristallinitäten der neuen erfindungsgemäßen Lyocellfasern zwischen denen herkömmlicher TENCEL® Fasern und Nonwovens Lenzing Viscose® Fasern, gleichzeitig liegt das WRV im Bereich der Lenzing Viscose®. Das WRV steigt also stärker an als es durch die sinkenden Kristallinität der Fasern zu erklären wäre. Das ist ein deutliches Anzeichen der unerwarteten Eigenschaften, die sich mit der vorliegenden Erfindung realisieren lassen. Die weiteren Bestandteile wie insbesondere Hemizellulosen, aber auch Lignin und akzessorische Bestandteile aus dem Holz sorgen also nicht nur für eine deutliche Ausbeuteerhöhung, also eine verbesserte Nachhaltigkeit, sondern ebenso für eine deutliche Verbesserung der Produkteigenschaften, wie des Wasserrückhaltevermögens.

Ausführungsformen

[0031] Wie in Anspruch 1 definiert, ist der erfindungsgemäße Zellstoff durch einen verminderten Zellulosegehalt, einen Mindestgehalt an Hemizellulosen und ein bestimmtes C5/C6-Verhältnis im Hinblick auf die Zusammensetzung der Hemizellulose gekennzeichnet.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Zellstoff, der auch eine Mischung unterschiedlicher Zellstoffe sein kann (solange die wesentlichen Bedingungen eingehalten werden), ein Zellstoff der einen Hemicelluloseanteil von von 7 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 25 Gew.-%, stärker bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

[0033] Der erfindungsgemäß zu verwendende Zellstoff ist weiterhin vorzugsweise ein Zellstoff, der einen Xylananteil von mindestens 9 Gew.-% aufweist, bevorzugt einen Anteil von mindestens 10 Gew.-%. Der Anteil an Mannan kann, in Kombination oder unabhängig davon in einem weiten Bereich gewählt werden, solange das erfindungsgemäß definierte Verhältnis erfüllt ist. Geeignete Mannangehalte liegen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, wie von 0,1 bis 9 Gew.-% und in Ausführungsformen von 0,1 bis 6 Gew.-%, von 0,1 bis 4 Gew.-%, von 5 bis 10 Gew.-%, von 6 bis 10 Gew.-% etc. In Ausführungsformen liegt der Mannangehalt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise in Kombination mit einem Xylangehalt von mindestens 9 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. In anderen Ausführungsformen ist der Mannangehalt höher, vorzugsweise im Bereich von 6 Gew.-% oder mehr.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform, isoliert oder in Kombination mit den vorstehend und nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen, liegt der Celluloseanteil im Zellstoff in einem Bereich von gleich oder weniger als 90 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 90 Gew.-% bis 60 Gew.-%, wie von 85 Gew.-% bis 70 Gew.-%.

[0035] Das Gewichtsverhältnis von Cellulose zu Hemizellulose kann im Bereich von 1:1 bis 20:1 liegen. Der Anteil an akzessorischen Bestandteilen kann mehr als 0,05 Gew. % betragen, bevorzugt mehr als 0,2 Gew.-%, stärker bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-%. Es hat sich unerwarteter Weise gezeigt, dass mit derartigen Anteilen an akzessorischen Bestandteilen im erfindungsgemäßen Zellstoff der Effekt unterstützt werden kann, dass das C5/C6-Verhältnis auch in den hergestellten Lyocellprodukten, insbesondere Fasern, stabil und der Hemizellulosegehalt sich nicht wesentlich verändert (d.h. der Gehalt sinkt im Lyocellprodukt nicht oder nur in geringem Maße ab im Vergleich zum Zellstoff).

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird durch das erfindungsgemäße C5/C6-Verhältnis ein derart

hohes Rückhaltevermögen erreicht, dass gleichzeitig ein Anteil von Metallverbindungen, in der Regel vorliegend als deren Oxyde und Hydroxyde von bis zu 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Lyocellprodukts (z.B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu Flammenschutz Zwecken) ermöglicht wird, was den Zelluloseanteil weiterhin substantiell reduziert. Solche Metallverbindungen sind insbesondere TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CeO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, BN , ZnO und stammen teilweise aus den mineralischen Bestandteilen des Holzes bzw. können der Zelluloselösung als funktionelle Additive (Flammschutz, Mattierungsmittel, Biozid...) zugesetzt werden.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Lyocellfasern mit einem auf bis zu unter 70% reduzierten Zelluloseanteil herstellbar, die den praktischen Anforderungen im Vergleich mit den bekannten Lyocellfasern (mechanische Festigkeiten etc.) nicht nur entsprechen, sondern bedingt durch die erfindungsgemäß resultierenden neuen Eigenschaften für manche Anwendungen sogar noch besser geeignet sind. Die entsprechenden Untersuchungen haben ergeben, dass Fasern in der vorgeschlagenen Zusammensetzung insbesondere ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen und eine rasche, biologische Abbaubarkeit bei der Kompostierung aufweisen.

[0038] Erfindungsgemäß hat sich das Verhältnis von C5/C6-Zuckern der nicht-zellulosischen Polymere als ein wichtiger Faktor zur Einstellung der Faserzusammensetzung und ihrer daraus resultierenden Eigenschaften gezeigt. Durch gezielte Einstellung dieses Verhältnisses, auch in Kombination mit dem Gehalt an Hemizellulosen lassen sich so gewünschte Produkteigenschaften gezielt einstellen.

[0039] Dem Fachmann ist in diesem Zusammenhang bekannt, wie er das C5/C6-Verhältnis steuern bzw. einstellen kann. Dies kann durch eine Mischung von verschiedenen Zellstoffen wie z. B. Nadelholz Zellstoffen mit einem höheren Mannananteil mit Laubholz Zellstoffen mit einem höheren Xylananteil erreicht werden. Versuche haben eine weitere sehr wirkungsvolle Möglichkeit zur entsprechenden Einstellung bestätigt. Durch eine gezielte Einstellung der Kochparameter wie z. B. dem H-Faktor, kann das Verhältnis von C5- zu C6-Zuckern gesteuert werden. Dies wird in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Der H-Faktor gilt als ein wesentlicher Parameter zur Steuerung der Sulfitkochen (Sixta (Vol. 1 2006) S. 432). Er fasst Kochtemperatur und Kochzeit als eine Größe zusammen.

[0040] Abbildung 2 zeigt den Einfluss des H-Faktors in der Sulfitkochen auf das Hemizellulosenverhältnis bei Laubholz am Beispiel von Buche. Bei Laubhölzern ist von Natur aus der Gehalt an Xylan höher. Mit zunehmendem H-Faktor wird Xylan stärker abgebaut als Mannan. Das Verhältnis C5/C6 sinkt.

[0041] Bei Einsatz von Nadelholz ist das Hemizellulosenverhältnis anders herum. Der Anteil von Mannan im Holz und im Zellstoff ist höher. Hier wird entgegen der Erwartung Mannan schneller abgebaut als Xylan wie aus Figur 3 ersichtlich ist.

[0042] Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemäße Zellstoffzusammensetzung einzustellen, ist das Zumischen von C5- und/oder C6-Zuckern, die vorher in anderen Prozessen bzw. Prozessschritten gewonnen wurden, wie z. B. in einer alkalischen Extraktion, sei es eine Kalt-Alkaliextraktion oder eine E-Stufe oder ähnliches. Für die Herstellung von Viskose sind die Zugabe von Hemizellulosen in gelöster Form zur Spinnmasse und die anschließende gemeinsame Ausspinnung bekannt (WO2014086883). Dadurch können Viskosefasern mit einem reduzierten Zellulosegehalt produziert werden. Dies ist nur möglich, weil der Viskoseprozess im wässrigen Medium stattfindet und die Hemizellulosen entsprechend alkalilöslich sind, so können das Zellulosexanthogenat und die gelösten Hemizellulosen zusammen gemischt werden und zusammen ausgesponnen werden. Im Gegensatz dazu erfolgt die Lösung des Zellstoffes im Lyocellprozess in NMMO oder ähnlichen Lösungsmitteln, hier können also keine alkalischen oder wässrigen Lösungen zugegeben werden. Sie würden das Lösungsmittel verdünnen und die Löslichkeit herabsetzen oder gar zu ungewollten Ausfällungen führen. Die Hemizellulosen könne also nicht in der Form von Lösungen bei der Spinnlösungsherstellung zugegeben werden, sondern müssen anders in das Verfahren eingeführt werden. Eine Möglichkeit ist die Zugabe im Zellstoffherstellungsprozess, so dass die Mischung dann mit dem Zellstoff getrocknet werden kann.

[0043] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die genaue Beachtung der Hemizellulose-Zusammensetzung ein entscheidender Punkt für die technische Produktion von Lyocellformkörpern, insbesondere Fasern, darstellt. Eine grosstechnisch umsetzbare Mitverwendung von Hemizellulose in der Faserstruktur ist nur dann möglich, wenn der Anteil der C5-Fraktion mit dem Anteil der C6-Fraktion in Korrelation gebracht wird. Bevorzugt ist das Verhältnis von Xylan zu Mannan zwischen 18:1 bis 1:3, bevorzugt 9:1 bis 1:2., Gleichzeitig ermöglicht ein solches Mischungsverhältnis den Einbau von 0,5-5 Gew. % Lignin (und/oder anderer akzessorischer Bestandteile) in die Faserstruktur, ohne die gewünschten Eigenschaften in nachteiligem Ausmaß zu beeinträchtigen.

[0044] Die erfindungsgemäß bereitgestellten Fasern weisen übliche Fasertiter auf, wie 7 dtex oder weniger, beispielsweise 2,2 dtex oder weniger, wie 1,3 dtex, oder weniger, ggf. auch noch geringer, wie 0,9 dtex oder weniger, in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung. Für Anwendungen im Nonwoven-Bereich sind insbesondere Titer von 1,5 bis 1,8 dtex typisch, während für Textilanwendungen geringere Titer, wie 1,2 bis 1,5 dtex geeignet sind. Die vorliegende Erfindung umfasst aber auch Fasern mit noch geringeren Titern ebenso wie Fasern mit deutlich höheren Titern, wie 10 dtex oder weniger, wie 9 dtex oder weniger, oder auch 7 dtex oder weniger. Geeignete untere Grenzen für Fasertiter sind Werte von 0,5 dtex oder mehr, wie 0,8 dtex oder mehr und in Ausführungsformen 1,3 dtex oder mehr. Die hier offenbarten oberen und unteren Grenzwerte könne kombiniert werden und die dadurch geformten Bereiche, wie von 0,5 bis 9 dtex, sind ebenfalls mit umfasst. Überraschend ermöglicht die vorliegende Erfindung die Herstellung von

Fasern mit Titern, die den Einsatz im gesamten Spektrum der Faseranwendungen ermöglicht, umfassend Textilanwendungen als auch Nonwoven Anwendungen.

[0045] Soweit in dieser Anmeldung auf Parameter Bezug genommen wird, werden diese wie hierbeschrieben bestimmt. Dabei ist wesentlich, dass diese Parameter erhalten werden mit den Fasern als solches, umfassend maximal 1 Gew.-% Additive, wie Mattierungsmittel etc. Allerdings können die hier beschriebenen Fasern selbstverständlich konventionelle Additive in üblichen Mengen ausweisen, soweit dies nicht die Herstellung von Spinnlösungen und/oder das Herstellungsverfahren der Fasern beeinträchtigt.

[0046] Die nachfolgenden Beispiele illustrieren Aspekte der vorliegenden Erfindung.

Methoden

Bestimmung des Kristallinitätsindex [%]

[0047] Die Bestimmung des Kristallinitätsindex erfolgt mittels Raman-Spektroskopie. Diese Methode wird mit Daten aus der Röntgenweitwinkelmethode (WAX) kalibriert und wurde von Röder *et al.* (2009) (Röder T, Moosbauer J, Kliba G, Schlader S, Zuckerstätter G, und Sixta H (2009): Comparative Characterisation of Man-Made Regenerated Cellulose Fibers. Lenzinger Berichte Vol. 87, S. 98 ff.) beschrieben.

Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens [%]

[0048] Die Probe wird bei $20 \pm 0,1$ °C über Nacht quellen gelassen. Nach weiterer Verdünnung wird die Probe gemäß Zellcheming-Merkblatt IV/33/57 bei 3000-facher Erdbeschleunigung in einer Zentrifuge abgeschleudert. Das Wasserrückhaltevermögen berechnet sich dann wie folgt:

$$WRV = \frac{(\text{Gewicht feuchte Probe} - \text{Gewicht trockene Probe})}{\text{Gewicht trockene Probe}} \times 100$$

Beispiele

Beispiel zur Einstellung des Xylan-Mannan-Verhältnisses

[0049] Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Einstellung des C5/C6-Verhältnisses, für zwei Holzarten, am Beispiel der Variation des H-Faktors im Magnesium-Bisulfit-Aufschluss.

Tabelle 1: Einstellung des Xylan-Mannan-Verhältnisses in der Magnesium-Bisulfit-Kochung von *Fagus sylvatica* (Buche) und *Picea abies* (Fichte) mit Hilfe des H-Faktors.

Versuchsnummer	H-Faktor	Xyl/Man	Xylan/%	Mannan/%
<i>Fagus sylvatica</i>				
Holz	0	17,7:1	19,5	1,1
Mg433	18	13,1:1	14,5	1,1
Mg434	37	8,5:1	9,4	1,1
Mg435	60	7,6:1	6,9	0,9
Mg436	90	6,4:1	5,1	0,8
Mg437	130	6,6:1	4,0	0,6
Mg438	160	6,4:1	3,2	0,5
Mg439	180	5,8:1	2,9	0,5
Mg420	210	5,8:1	2,3	0,4
Mg408	249	4,3:1	1,3	0,3
<i>Picea abies</i>				
Holz	0	1:2,4	5,6	13,6
Mg673	78	1:1,6	4,1	6,7
Mg674	116	1:1,5	3,4	5,2
Mg675	166	1:1,4	2,9	4,0
Mg678	180	1:1,4	2,5	3,4

EP 3 536 850 A1

(fortgesetzt)

Versuchsnummer	H-Faktor	Xyl/Man	Xylan/%	Mannan/%
Mg676	193	1:1,4	2,0	2,8
Mg677	201	1:1,6	1,7	2,7

Beispiel eines Eukalyptus-Kraft-Zellstoffes

[0050] Im Technikum wurde ein neuer erfindungsgemäßer Kraft-Chemiezellstoff aus Eukalyptusholz nach dem VisCBC-Verfahren hergestellt. Der H-Faktor betrug 1200, das Effektivalkali in der Kochlauge lag bei 25 g/l. Die Bleiche erfolgte nach einer TCF-Sequenz. Relevante Prozessinformationen und Produkteigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Eigenschaften vom Holz über den Zellstoff zur fertigen zellulosereduzierten Lyocell-Faser.

Analyse	Einheit	Eukalyptus Holz	Rohzellstoff	Gebleichter Zellstoff	Zellulosereduzierte Lyocell-Faser Technikumsversuch
Versuchsnummer		Clone "D"	Ka_ CBC689698	BI438	E33_2017_0572
Klason-Lignin	%	24,9	-	-	-
Säurelösliches Lignin	%	3,4	-	-	-
Kappa Zahl	-	-	9,6	0,3	-
Weißgrad	%ISO	-	40,8	92,2	-
Intrinsic viscosity	ml/g	-	1025	385	-
R ₁₀	%	-	92,7	88,3	-
R ₁₈	%	-	94,9	94,0	-
Aceton Extrakt	%	0,76	0,19	0,04	0,46
Asche	%	0,20	0,33	0,20	-
Fe	ppm	6,4	6,3	6,9	-
Mn	ppm	-	0,8	<0,38	-
Cu	ppm	-	1,0	<1,3	-
Ni	ppm	-	0,7	<1,2	-
Mg	ppm	-	12,0	130,0	-
Si	ppm	-	24,7	31,3	-
Ca	ppm	-	78,0	12,0	-
SiO ₂	ppm	-	52,8	67,0	-
CaO	ppm	-	109,1	16,8	-
Glucan	%	44,3	79,8	82,3	85,4
Xylan	%	13,1	15,1	14,0	12,1
Mannan	%	0,8	<0,2	<0,2	0,1
Xylan / Mannan	-	16,4	-	-	121
Arabinan	%	0,3	<0,1	<0,1	<0,1
Rhamnan	%	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Galactan	%	-	<0,1	<0,1	<0,1
Crl	%	-	-	-	39
WRV	%	-	-	-	78

[0051] Bei diesem neuen Chemiezellstoff mit reduziertem Zellulosegehalt wurde das Xylan-zu-Mannan-Verhältnis extrem in die Höhe getrieben, nämlich auf 121 in der fertigen Faser, und gleichzeitig der Zellulosegehalt mit ca. 85% sehr niedrig gehalten werden. Dieser neue Zellstoff erfüllt in jeder Hinsicht die Anforderungen des Lyocell-Verfahrens zur Herstellung der neuen Lyocell-Faser mit reduziertem Zellulosegehalt.

Beispiel der Fasereigenschaften bei Einsatz der neuen zellulosereduzierten Zellstoffe

[0052] In Tabelle 3 sind die Gehälter der Zuckermomere der Ausgangszellstoffe für die Lyocell-Faserherstellung zusammen gefasst.

Tabelle 3: Zuckergehälter zellulosereduzierter Zellstoffe im Vergleich zu einem Standard-Lyocell-Zellstoff

Zucker	Zellstoff für Standard Lyocell Faser	Zellstoff für zellulosereduzierte Lyocell-Faser	Zellstoff für zellulosereduzierte Lyocell-Faser "Technikumsversuch"
Glucan (%)	95.5	82.2	82.3
Xylan (%)	2.3	8.3	14.0
Mannan (%)	0.2	5.7	<0.2

[0053] Tabelle 4 zeigt mechanische Kennwerte für Standard Fasern (Lyocell und Viskose) im Vergleich mit Kennwerten, die mit Lyocellfasern erreicht wurden, die mit erfindungsgemäßen Zellstoffen hergestellt wurde. Die Ergebnisse demonstrieren eindrücklich die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

[0054] Sowohl bei Technikumsversuchen als auch bei grosstechnisch hergestellten Lyocellfasern in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung zeigt sich, dass für kommerziell relevante Titer akzeptable Werte für Festigkeit und Arbeitsvermögen realisiert werden können, trotz erheblich abgesenktem Zelluloseanteil. Gleichzeitig erhöht sich das WRV drastisch, sodass derartige Fasern für neue Anwendungsbereiche interessant werden, die bislang von Viskosefasern besetzt sind. Im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Viskosefasern können aber mit den erfindungsgemäßen Lyocellfasern deutlich höhere mechanische Kennwerte erreicht werden.

[0055] Die neuen, erfindungsgemäßen Lyocellfasern kombinieren also die jeweils vorteilhaften Eigenschaften bislang kommerziell erhältlicher Lyocell- bzw. Viskosefasern.

Tabelle 4: Eigenschaften herkömmlicher und zellulosereduzierter Lyocell-Fasern im Vergleich zu einer Standard-Viskosefaser.

Probe	Titer [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	Arbeitsvermögen [cN/tex*%]	Kristallinität [%]	Glucan [%]	WRV [%]
TENCEL® NW (Standard)	1,8	32,1	408	47	94,3	65,3
TENCEL® Textil (Standard)	1,3	36,1	455	44	95,8	69,6
Zellulosereduzierte Lyocell-	1,8	28,1	323	40	85,6	82,5
Zellulosereduzierte Lyocell-Faser	1,7	28,9	370	39	-	81,6
Zellulosereduzierte Lyocell-Faser	1,3	30,9	374	37	86,6	82,8
Lenzing Viscose® NW (Standard)	1,7	22,0	429	33	-	78-85
Zellulosereduzierte Lyocell-Faser Technikumsversuch	1,7	27,6	315	39	85,4	78,0

Patentansprüche

1. Zellstoff, geeignet zur Herstellung von Lyocellformkörpern, mit einem Anteil an Zellulose von 90 Gew.-% oder weniger und einem Anteil an Hemizellulosen von mindestens 7 Gew.-%, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der in der Hemizellulose vorliegenden C5/Xylan- zur C6/ Mannan-Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt.

2. Zellstoff nach Ausführungsform 1, wobei das C5/C6-Verhältnis im Bereich von 25:1 bis 1:2 liegt.

3. Zellstoff nach Ausführungsform 1 und/oder 2, wobei der Anteil an Hemizellulosen 10 Gew.-% oder mehr beträgt.
4. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, dessen Hemizellulosen in nativem Zustand vorliegen, durch Verarbeitungsprozesse chemisch verändert oder in einem separaten Prozessschritt chemisch modifiziert bzw. funktionalisiert wurden.
5. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, mit einem Ligningehalt von mehr als 1 Gew.-%.
6. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei der Zellulosegehalt durch das Vorhandensein von Lignin, akzessorischen Bestandteilen aus dem Holz und/oder die Zugabe von metallischen Verbindungen weiter reduziert wird.
7. Zellstoff nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, mit einem Xylananteil von 9 Gew.-% oder mehr und/oder einem Mannangehalt von 6 Gew.-% oder mehr.
8. Zellstoff nach Ausführungsform 7, mit einem Xylangehalt von 9 Gew.-% oder mehr und einem Mannangehalt von 1 Gew.-% oder weniger.
9. Lyocellformkörper, hergestellt unter Verwendung des Zellstoffs nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8.
10. Lyocellformkörper nach Ausführungsform 9, wobei der Formkörper ausgewählt ist unter Fasern, Filamenten, Stapelfasern, Nonwoven-Gewirken, Filmen und Pulvern in sphärischer Form.
11. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 und/oder 10, wobei der Formkörper eine Faser, ein Filament oder eine Stapelfaser ist, mit einem Zellulosegehalt von weniger als 90 Gew.-%, einem Hemizellulosegehalt von mehr als 5 Gew.-% und einem C5/C6-Verhältnis von 125:1 bis 1:3, bevorzugt 25:1 bis 1:2.
12. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 11, wobei der Hemizellulosegehalt mehr als 10 Gew.-% beträgt.
13. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 12, wobei der Formkörper eine Faser, ein Filament oder eine Stapelfaser ist mit einem WRV von größer als 70%, bevorzugt größer als 75%, insbesondere größer als 80%.
14. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 13, wobei der Formkörper eine Kristallinität von 40% oder weniger.
15. Lyocellformkörper nach mindestens einer der Ausführungsformen 9 bis 14, mit einem Ligningehalt von mehr als 0 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%.
16. Verfahren zur Herstellung eines Lyocellformkörpers, umfassend die Auflösung eines Zellstoffs mit einem Anteil an Zellulose von 90 Gew.-% oder weniger und einem Anteil an Hemizellulosen von mindestens 7 Gew.-%, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der in der Hemizellulose vorliegenden C5/Xylan- zur C6/ Mannan-Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt, in einem geeigneten Lösungsmittel, und Formung der Lösung zu einem Lyocellformkörper.
17. Verfahren nach Ausführungsform 16, wobei der Lyocellformkörper durch ein Lyocell-Spinnverfahren erhalten wird.
18. Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffs nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei das Verfahren mindestens einen der folgenden Schritte umfasst:
 - f) Mischen eines reinen Zellstoffs mit Xylan und/oder Mannan;
 - g) Behandeln eines Zellstoffs mit einem Hemizelluloseanteil einschließlich Mannan, durch chemische und/oder physikalische Verfahren, um den Hemizellulosenanteil und/oder die Zusammensetzung der enthaltenen Hemizellulose zu modifizieren;
 - h) Herstellung eines Zellstoffs unter Einsatz von Nadel und/oder Laubhölzern;
 - i) Mischen eines Mannan freien Zellstoffs mit einem Hemicellulose reichen Zellstoff und optional anschließende

chemische und/oder physikalische Behandlung der Mischung zur Einstellung des Hemizellulosegehalts und/oder der Zusammensetzung des Hemizelluloseanteils;

j) Mischen zweier Zellstoffe mit unterschiedlichem Hemicellulosegehalt und/oder Hemicellulosenzusammensetzung, und optional anschließende chemische und/oder physikalische Behandlung der Mischung zur Einstellung des Hemizellulosegehalts und/oder der Zusammensetzung des Hemizelluloseanteils.

19. Verfahren nach Ausführungsform 18, wobei die unterschiedlichen Zellstoffe ausgewählt werden unter Laub- und Nadelholz basierten Zellstoffen.

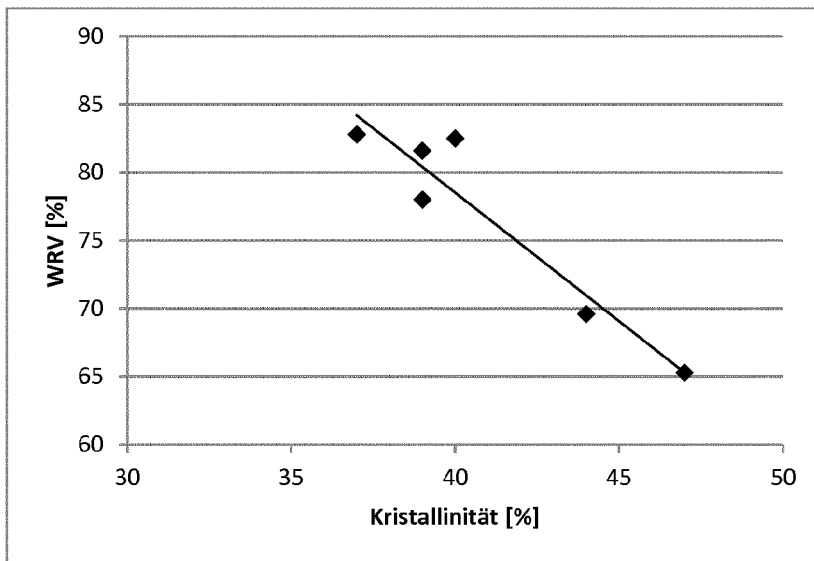


Abb. 1: Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens über die Kristallinität von TENCEL® und neuen Lyocell-Fasern

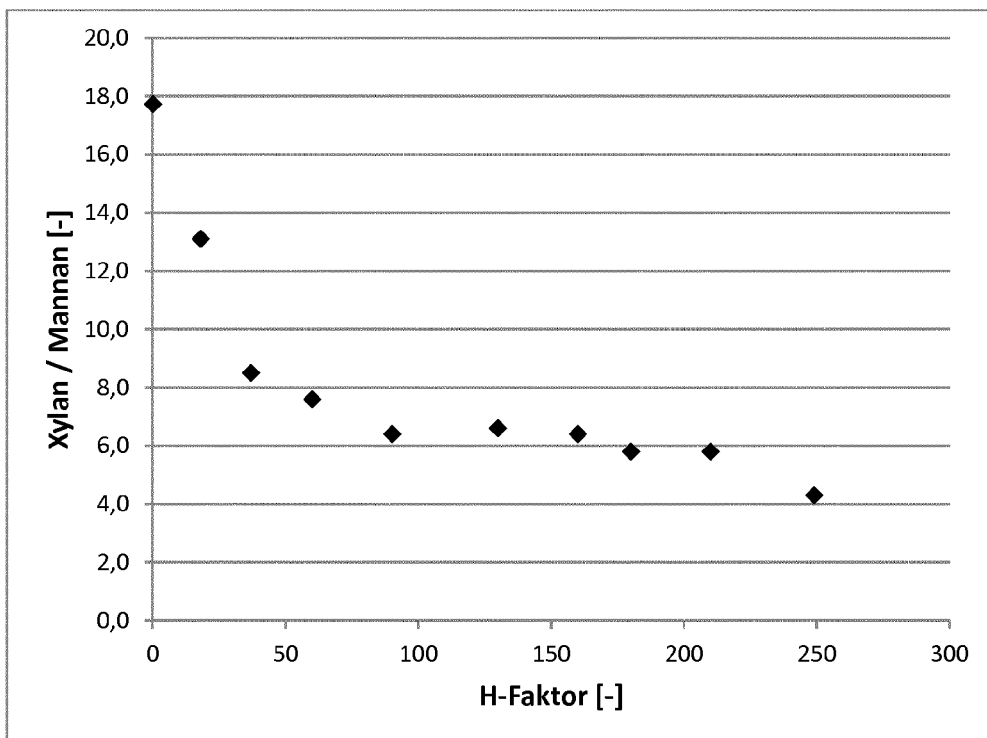


Abb.2: Verhältnis von Xylan zu Mannan im Sulfitzellstoff in Abhängigkeit vom H-Faktor bei Einsatz von Buchenholz (*Fagus sylvatica*) (nach Sixta 2006 S.439; Sixta H (Ed.) (2006): Handbook of Pulp Vol. 1; Wiley VCH)

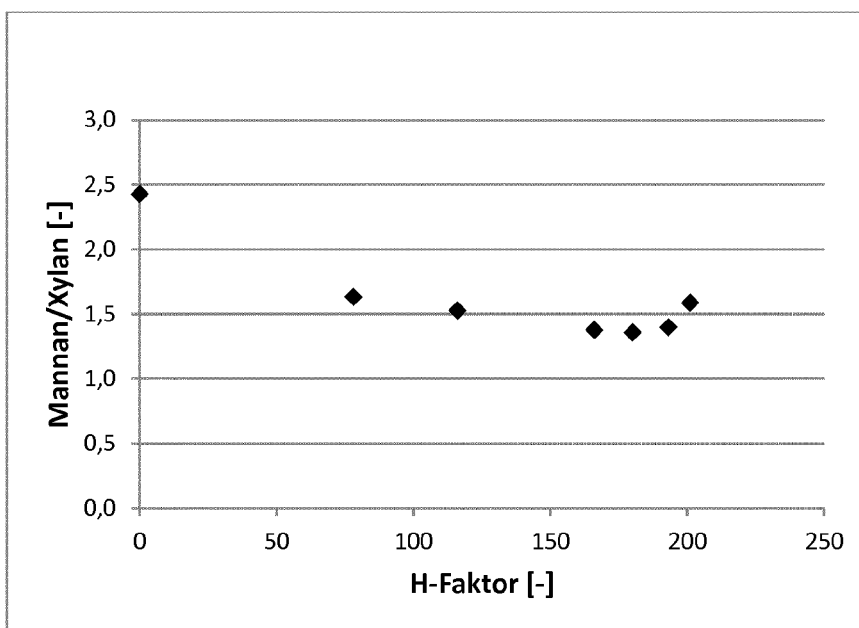


Abb.: 3: Verhältnis von Mannan zu Xylan im Sulfitzellstoff in Abhängigkeit vom H-Faktor bei Einsatz von Fichtenholz (*Picea abies*)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 16 0123

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2015/184338 A1 (LUO MENGKUI [US] ET AL) 2. Juli 2015 (2015-07-02)	1-17	INV. D21C9/00 D21H13/08 D21H13/02 D21H11/00
A	* Absätze [0030], [0032], [0082]; Ansprüche 1,2 *	18,19	

X	WO 98/16682 A2 (EASTMAN CHEM CO [US]) 23. April 1998 (1998-04-23) * Anspruch 1 *	1	

A	WO 99/47733 A1 (WEYERHAEUSER CO [US]; LUO MENGKUI [US]; ROSCELLI VINCENT A [US]; NEOGI) 23. September 1999 (1999-09-23) * Anspruch 1 *	1-19	

A	WO 2010/132151 A2 (WEYERHAEUSER NR CO [US]; WESTLAND JOHN A [US]; DODD ANDREW J [US]; LUO) 18. November 2010 (2010-11-18) * Beispiel 2 *	1-19	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21C D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. April 2018	Prüfer Ponsaud, Philippe
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 16 0123

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-04-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2015184338 A1	02-07-2015	CN 104746375 A	01-07-2015
		CN 107740303 A	27-02-2018
		US 2015184338 A1	02-07-2015
-----	-----	-----	-----
WO 9816682 A2	23-04-1998	BR 9711899 A	24-08-1999
		CA 2267985 A1	23-04-1998
		JP 2001504166 A	27-03-2001
		US 6057438 A	02-05-2000
		WO 9816682 A2	23-04-1998
-----	-----	-----	-----
WO 9947733 A1	23-09-1999	AT 255178 T	15-12-2003
		AT 497035 T	15-02-2011
		AU 2893099 A	11-10-1999
		BR 9908775 A	14-11-2000
		CA 2323437 A1	23-09-1999
		CN 1293723 A	02-05-2001
		CN 1446953 A	08-10-2003
		CN 1446954 A	08-10-2003
		CN 1446955 A	08-10-2003
		DE 69913117 D1	08-01-2004
		DE 69913117 T2	26-08-2004
		EP 1068376 A1	17-01-2001
		EP 1362935 A1	19-11-2003
		ES 2214015 T3	01-09-2004
		JP 2002506931 A	05-03-2002
		TW 452615 B	01-09-2001
		US 6210801 B1	03-04-2001
		WO 9947733 A1	23-09-1999
-----	-----	-----	-----
WO 2010132151 A2	18-11-2010	CN 102427867 A	25-04-2012
		EP 2429681 A2	21-03-2012
		JP 5551768 B2	16-07-2014
		JP 2012526923 A	01-11-2012
		US 2010288456 A1	18-11-2010
		US 2012285640 A1	15-11-2012
		WO 2010132151 A2	18-11-2010
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6444314 B [0005]
- WO 9428214 A [0022]
- WO 9633934 A [0022]
- WO 9633221 A [0022]
- WO 9805702 A [0022]
- WO 948217 A [0022]
- US 4246221 A [0024]
- WO 9319230 A [0024]
- WO 9502082 A [0024]
- WO 9738153 A [0024]
- WO 2014086883 A [0042]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 181, 893-901 [0023]
- **FENGEL D ; WEGENER G.** Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter Verlag, 1989 [0029]
- Handbook of Pulp. Wiley VCH, 2006, vol. 1, 418 [0029]
- **RÖDER T ; MOOSBAUER J ; KLIBA G ; SCHLAD-ER S ; ZUCKERSTÄTTER G ; SIXTA H.** Comparative Characterisation of Man-Made Regenerated Cellulose Fibers. Lenzinger Berichte, 2009, vol. 87, 98 [0047]