

(19)



(11)

EP 3 536 852 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2019 Patentblatt 2019/37

(51) Int Cl.:
D21H 13/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18160115.4**

(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

(72) Erfinder:
• **Opietnik, Martina**
4861 Schörfling am Attersee (AT)
• **Kämpf, Karin**
4906 Eberschwang (AT)
• **Borgards, Andrea**
4853 Steinbach am Attersee (AT)

(71) Anmelder: **Lenzing Aktiengesellschaft**
4860 Lenzing (AT)

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

(54) **ZELLSTOFF UND LYOCCELL FASER MIT EINSTELLBAREM WEISSGRAD**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Zellstoff, der zur Herstellung einer Lyocellfaser mit einstellbarem Weißgrad geeignet ist, sowie die korrespondierende Faser und Produkte, die eine derartige Faser enthalten.

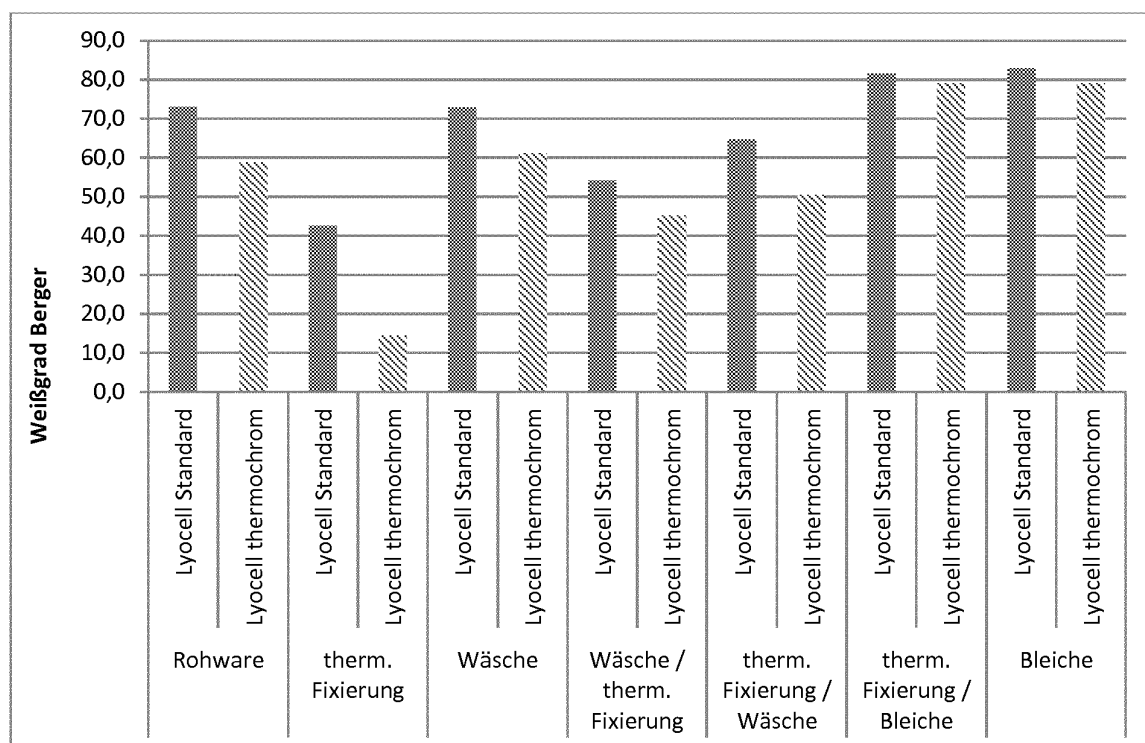


Abb.1: Weißgrade für unterschiedliche Fasertypen nach thermischer Belastung und/oder Wäsche bzw. Bleichbehandlung.

EP 3 536 852 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Zellstoff, der zur Herstellung einer Lyocellfaser mit einstellbarem Weißgrad geeignet ist, sowie die korrespondierende Faser und Produkte, die eine derartige Faser enthalten.

Stand der Technik

[0002] Lyocellfasern werden in einer Vielzahl an Anwendungen verwendet. Dabei wird häufig aufgereinigte Cellulose als Rohstoff verwendet, mit einem sehr geringen Anteil an von Cellulose verschiedenen Bestandteilen. Allerdings wurden in den vergangenen Jahren Anstrengungen unternommen, um die Rohstoffbasis für Lyocellprodukte zu verbreitern, durch den Einsatz von Cellulosen mit einem erhöhten Anteil an Lignin und/oder Hemicellulosen. So offenbaren beispielsweise die JPH10158925 die Zumischung von Hemicellulose zur Erzeugung einer Lyocellfaser, die US2009324926 die Verwendung von Hemicellulose im Rahmen einer Filterherstellung, die US2003186055 eine Faserherstellung mit dem Zusatz von Hemicellulose und die EP2929071 die Herstellung eines cellulosischen Formkörpers nach dem Visko-severfahren durch Zugabe von Xylan zu Cellulosexanthogenat.

[0003] US 6514613 offenbart die Herstellung eines cellulosischen Formkörpers aus einem hemireichen (>7%) Zellstoff. US6440523 aus der gleichen Patentfamilie beansprucht die Herstellung einer Lyocell Faser aus diesem hemireichen Zellstoff. In allen Fällen soll durch die Verwendung der Hemicellulosen erreicht werden, dass auf den Einsatz hochauf-gereinigter Cellulose verzichtet werden kann, ohne dass dabei wesentliche Eigenschaften zu stark kompromittiert werden.

[0004] Unter Hemizellulosen versteht man im Allgemeinen im Holz vorliegend als kurzkettige 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 Seitengrup-pen bestehen vorzugsweise aus Arabinosegruppen, Acetylgruppen und Galactoseresten sowie O-Acetylgruppen und 4-O-Methylglucuronsäureseitengruppen. Es ist bekannt, dass sich Mannane vorzugsweise mit Zellulose assoziiert fin-den, während Xylane eher mit Lignin assoziieren. Zusammengefasst haben die Hemizellulosen einen großen Einfluss auf die Hydrophilie, sowie die Zugänglichkeit und Abbaubarkeit des Zellulose-Ligninverbundes. Die Zusammensetzung der Hemicellulosen ist je nach verwendeter Holzart stark unterschiedlich. Im Laufe des Verarbeitungsprozesses werden Seitenketten zum Teil abgetrennt und die Polymerketten aufgespalten. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst die Be-zeichnung Hemizellulosen 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 wur-den.

Problemstellung

[0005] Fasern, welche nach dem Lyocellverfahren hergestellt wurden, werden in verschiedensten Anwendungen ein-gesetzt. Für viele dieser Anwendungen ist es wünschenswert, wenn man den Weißgrad der Faser einfach einstellen könnte. Der Einsatz an färbenden Additiven scheitert bei der Faserherstellung häufig schon daran, dass dadurch die komplexe Prozesschemie bei der Lyocellfaserherstellung nicht länger kontinuierlich stabil gehalten werden kann. Die Anfärbung einer Lyocellfaser nach deren Herstellung zur Farbanpassung ist wiederum nachteilig, da damit zusätzliche Prozessschritte und Kosten verbunden sind, gleichzeitig kann insbesondere eine feine Farbabstimmung problematisch sein. Weiterhin wäre es bei vielen Anwendungen von Lyocellfasern sinnvoll, wenn thermische Belastungen aufgezeichnet und visualisiert werden könnten.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung löst diese Probleme mit der Bereitstellung eines spezifisch adaptierten Zellstoffs, einer daraus hergestellten Faser sowie weiterer in den Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung angegebenen Aspekten.

[0007] Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung die folgenden Aspekte zur Verfügung, sowie die in den Unter-ansprüchen als auch der Beschreibung angeführten bevorzugten Ausführungsformen.

1. Verwendung eines Zellstoffs mit einem Hemicellulosegehalt von mindestens 5 Gew.-%, wobei der Hemicellulo-seanteil mindestens 5% Mannan/Mannose enthält, zur Herstellung einer Lyocellfaser mit thermochromen Eigen-schaften.

2. Verwendung nach Ausführungsform 1, wobei der Anteil an Hemicellulosen 7 Gew.-% oder mehr beträgt, bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr.

3. Verwendung nach mindestens einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei die im Zellstoff vorliegenden Hemicellulosen in nativem Zustand vorliegen, durch Verarbeitungsprozesse chemisch verändert oder in einem separaten Prozessschritt chemisch modifiziert bzw. funktionalisiert und anschließend eingemischt wurden.

4. Verwendung nach einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei der Zellstoff dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verhältnis der in der Hemicellulose enthaltenen C5/Xylan - zur - C6/Mannan Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt.

5. Verwendung nach Ausführungsform 4, wobei das C5/C6-Verhältnis im Bereich von 25:1 bis 1:2 liegt, bevorzugt im Bereich von 1,4:1 bis 1:2 oder im Bereich von 25:1 bis 2:1.

6. Lyocellfaser, erhalten aus einem Zellstoff und/oder Zellstoffgemisch nach mindestens einer der Ausführungsformen 1 bis 5.

7. Lyocellfaser nach Ausführungsform 6, wobei die Faser eine Stapelfaser ist.

8. Lyocellfaser nach mindestens einer der Ausführungsformen 6 und 7, wobei die Faser nach Exposition von 195°C für weniger als 1 Minute, bevorzugt 45 Sekunden, eine Reduktion des Weißgrads von 5% oder mehr im Vergleich mit einer Lyocellfaser mit einem Hemicellulosegehalt von 5 Gew.-% oder weniger zeigt.

9. Produkt, umfassend eine Faser nach mindestens einer der Ausführungsformen 6 bis 8.

10. Produkt nach Ausführungsform 9, ausgewählt unter Vliesstoffen (nonwoven Fabrics) und anderen textilen Stoffen.

11. Produkt nach Ausführungsform 9 und/oder 10, wobei die Lyocellfaser nach einem der Ansprüche 6 bis 8 mit mindestens einer anderen Faser vermischt vorliegt.

12. Verwendung einer Faser nach einer der Ausführungsformen 6 bis 8 oder eines Produkts nach einer der Ausführungsformen 9 bis 12 als thermischer Indikator.

13. Verwendung einer Faser nach einer der Ausführungsformen 6 bis 8 oder eines Produkts nach einer der Ausführungsformen 9 bis 12 zur Herstellung eines Produkts mit einer dauerhaften Farbnuancen Anpassung der Farbe der erfindungsgemäßen Lyocellfaser.

14. Verwendung einer Zusammensetzung umfassend Mannan/Mannose und Xylan/Xylose, wobei diese Komponenten in einem Gewichtverhältnis von 1:10 bis 10:1 vorliegen, zur Bereitstellung einer Lyocellfaser mit einem thermisch induzierbaren Indikatorsystem zum Nachweis thermischer Belastungen und/oder zur Anpassung des Weißgrades

15. Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes und/oder Zellstoffgemisches, das eine charakteristische Veränderung des Weisswertes bei einer Referenzexposition (195 Grad,

[0008] Expositionszeit 45 Sekunden) zeigt, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Feststellen der Hemicellulosezusammensetzung eines Rohstoffes oder eines Zellstoffes,
- b) Ermitteln der dadurch entstehenden Weisswertabweichung von der gewünschten Weisswertabweichung aufgrund von Erfahrungswerten und/oder einer Referenzdatenbank und/oder durch direkte Messung,
- c) Wenn der Datenbankwert und/oder der aktuelle Messwert eine Abweichung von der gewünschten Weisswertabweichung zeigt, Einmischung mindestens eines zweiten Stoffs, ausgewählt unter Hemicellulosen und Mischungen daraus, von welchem ebenfalls die Schritte a) und b) durchlaufen wurden und/oder eine Referenzmessung der resultierenden Mischung gemacht wird, bis sich die gewünschte Weisswertabweichung durch Messung zeigt und/oder durch Datenbankinterpretation zu erwarten ist,
- d) Optionale Ergänzung der Referenzdatenbank durch die Messwerte des Schritts c).

Kurze Beschreibung der Figur

[0009] Figur 1 zeigt Weißgrade für unterschiedliche Fasertypen nach thermischer Belastung und/oder Wäsche bzw.

Bleichbehandlung für die in Beispiel 1 hergestellten und getesteten textilen Flächen aus den erfundenen Fasern.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass ein Zellstoff als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Lyocellfasern mit einem spezifischen Gehalt an und einer spezifischen Zusammensetzung an Hemicellulosen geeignet ist, die eingangs gestellten Aufgaben zu lösen.

[0011] 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-Methylglucuronsäuresseiten. Es ist bekannt, dass sich Mannane vorzugsweise mit Zellulose assoziiert finden, 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 Hemizellulosen 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.

[0012] Es hat sich gezeigt, dass der gezielte Einsatz der Hemicellulosen, also der Summe an unterschiedlichen Poly-, Oligo-, Di- oder auch Monosacchariden, die im Holzrohstoff natürlich vorkommen, in Lyocellfasern die Möglichkeit eröffnen, entweder durch Konditionierung den Weißgrad individuell anzupassen, oder aber ein thermisches Indikatorsystem in der Faser zur Verfügung zu stellen, das in reproduzierbarer Weise thermische Belastungen aufzeichnen kann.

[0013] Dabei macht sich die Erfindung die Möglichkeit zu Eigen, dass die vorliegende Erfindung die technische Lehre bereitstellt, da die meisten der in Hemicellulosen enthaltenen Zuckerverbindungen auf eine thermische Belastung mit einem Bildungsprozess von Chromophoren (Thomas Rosenau et al., Isolation and identification of residual chromophores in cellulosic materials, 2004) reagieren. Dies führt erfindungsgemäß zu einer Farbverschiebung bzw. Verfärbung 'weg von weiss' und bevorzugt zu den entsprechenden gelb-braun Nuancen im Übergang zu schwarz, also grundlegenden Vergilbungsprozessen. Dadurch kann insbesondere eine gezielte und einfache Farbanpassung an die Farbtönen anderer Fasern, insbesondere Naturfasern erreicht werden. Einmal eingetretene Bildungen von Chromophoren sind für übliche Faseranwendungen ausreichend stabil, da sie sich auch bei Behandlungen wie kurze Spülvorgänge, Handwäschen und auch Haushalts üblichen Waschvorgängen etc. nicht mehr verändern. Es hat sich gezeigt, dass lediglich mit starken industriellen Wasch- und/oder Bleichprozessen, welche aber ggf. noch weitere Auswirkungen auf die Faser haben - Abnahme der Fasereigenschaften z.B. Festigkeiten - derartige Verfärbungen entfernt werden können. Im Rahmen einer üblichen Faser- oder Textilproduktenanwendung ist dagegen die Verfärbung im Rahmen dieser Betrachtungen als irreversibel zu sehen.

[0014] Da der Einsatz dieser Hemicellulosen auch keine unüberwindbaren Probleme im Lyocell-Faserspinnprozess hervorruft, kann erfindungsgemäß eine neue und überraschende Funktionalität für Lyocellprodukte bereitgestellt werden, die sich einfach und zuverlässig im Rahmen des Spinnprozesses realisieren lässt.

[0015] Andererseits erlaubt diese Erkenntnis auch den Einsatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Zellstoffs im Rahmen von Faser internen Indikatorsystemen zur Feststellung oder Überwachung thermischer Belastungen. Dadurch, dass die im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezielt zugesetzten oder zumindest nicht entfernten Hemicellulosen bei thermischer Belastung mit der Bildung von Chromophoren reagieren, kann ein in gewissem Maß irreversibles thermochromes (weitgehend fälschungssicheres) Indikationssystem bereitgestellt werden, das auf der Verfärbung von Zusatzbestandteilen basiert, welche in einem Faserherstellungsverfahren einer Lyocellfaser über die Spinnmasse mitgegeben werden. Das Indikationssystem kann, wenn gewünscht, nach bestimmten Produktionsschritten wieder entfernt werden.

[0016] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Hemicellulosen und die daraus entstehenden Chromophore sind in Standard-Lyocellfasern in nur sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden, so dass der erfindungsgemäße Effekt bislang unerkannt blieb, da er nur bei spezifischen thermischen Behandlungen auftritt. Erfindungsgemäß wird durch die Einführung von zusätzlichen Hemicellulosen das potentielle Spektrum an Chromophoren deutlich erweitert. Bei einer thermischen Behandlung ab 170°C werden diese aus den zugesetzten Polysacchariden gebildet und führen dadurch zu einer deutlichen Weissgradveränderung.

[0017] Durch geeignete Kombination der beteiligten Hemicellulosen im Zellstoff lassen sich sowohl die Start- und Endtemperatur des Verfärbungsprozessfensters steuern, als auch die für eine definierte Farbveränderung relevante Expositionsdauer. Bei gegebener O₂ Konzentration um die Faser herum sind diese Werte genau reproduzierbar und insbesondere in Bezug auf den Lebensdauerzeithorizont einer zu einem Textil verarbeiteten Faser auch langfristig stabil. Diese Langzeitstabilität passt gut zu einer in Europa typischen Garantiezeit von 2 Jahren. D.h. es lässt sich einerseits eine Farbanpassung mit der ausreichenden Stabilität realisieren (bei Mischungen unterschiedlicher Fasern oder bei

einer gezielten Farbnuancen Anpassung einer Lyocellfaser allein), andererseits kann so relativ einfach eine thermische Falschbehandlung eines Textilproduktes innerhalb der Garantiezeit belegt werden (z.B. zu heiss behandelt).

[0018] Ein Messverfahren zur Feststellung dieser Farbveränderung ist die Feststellung der Weisswertabweichung. Dies ist aber nur ein exemplarisches Messverfahren, da die erfindungsgemässe charakteristische Farbveränderung

auch durch andere beliebige Messverfahren festgestellt und in ein (Prüf)Verfahren einbezogen werden kann.
[0019] Im Gegensatz zu elektronikfreien Visualisierungssystemen, welche das Überschreiten einer bestimmten Temperatur signalisieren, kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ab einer bestimmten Temperatur auch die Expositionszeit miterfasst werden. Dies hat den Vorteil, dass dadurch ein Mass für die 'Schlechtbehandlung' über die Messung mitberücksichtigt wird: Wenn sehr viel 'zu heiss' behandelt wird (also am oberen Ende des Temperaturfensters oder gar darüber), reicht eine sehr kurze Expositionszeit für eine relevante Farbveränderung. Bei einer Exposition an der Untergrenze des thermischen Reaktionsbereiches muss eine Exposition bereits lange oder sehr lange andauern. Die Nichtlinearität dieses Mechanismus kann dahingehend genutzt werden, dass z.B. mehrere Fasern mit unterschiedlichen Farbveränderungstemperaturfenstern zu einem Garn verwoben werden. Wenn dabei einzelne Fasern bereits bei relativ tiefen Temperaturen eine Farbveränderung erleben, und andere wiederum erst bei wirklich überhöhten Temperaturen überhaupt zu reagieren beginnen, kann ein Temperatur sensitives Indikatorsystem für ein sehr breites Temperaturspektrum erzeugt werden. Ein solches Garn kann somit indirekt auch die thermischen Einwirkungen kumulieren, ähnlich einem Dosimeter bei ionisierender oder radioaktiver Strahlung.

[0020] Die erfindungsgemässe Faser oder ein daraus resultierendes Mischprodukt aus mehreren Fasertypen kann durch die erfindungsgemässe Konditionierung des thermochromen Verhaltens derart aufgebaut werden, dass sich die Farbveränderung bei einer gegebenen Einwirktemperatur über Sekunden, Minuten oder gar Stunden hinzieht.

[0021] Dadurch, dass diese thermochromen Hilfsstoffe durch den Lyocellprozess in die Faser eingebettet wurden, und nicht etwa nur oberflächlich aufgetragen wurden sind sie 'tamper proof', das heisst relativ gut gegenüber Umgebungsversuchen und Fälschungsanstrengungen gesichert.

[0022] Die Auswaschbarkeit der eingebetteten Hemicellulose (z.B. nach bestimmten Arbeitsschritten) erlaubt eine Produktionsüberwachung auf zu hohe Temperatureinwirkungen ohne, dass diese Indikation im Endprodukt permanent verbleibt.

[0023] Der erfindungsgemässe Zellstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er einen Anteil von 5 Gew.-% oder mehr an Hemicellulosen enthält, wobei der Anteil an Mannan/Mannose in der Hemicellulose mindestens 5% beträgt. Bevorzugt beträgt der Anteil an Mannan/Mannose in der Hemicellulose 7% oder mehr, stärker bevorzugt 10%. Der Hemicelluloseanteil beträgt bevorzugt 7 Gew.-% oder mehr, stärker bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr. Es hat sich gezeigt, dass beide Bedingungen für den Erfolg der vorliegenden Erfindung wesentlich sind, da bei geringem Hemicellulosegehalt selbst ein ausreichend hoher Anteil an Mannan/Mannose in der Hemicellulose nicht ausreichend ist, um die erfindungsgemässen Effekte hervorzurufen. In Ausführungsformen enthält der erfindungsgemässe Zellstoff mehr als 14 Gew.-% Hemicellulosen, bevorzugt mit einem Verhältnis von Xylan zu Mannan (Gew.-% / Gew.-%) von mehr als 1,5, bevorzugt mehr als 1,6, stärker bevorzugt von mehr als 2. In anderen Ausführungsformen beträgt dieses Verhältnis weniger als 1,5, bevorzugt weniger als 1,4 und in Ausführungsformen weniger als 1,3.

[0024] 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.

[0025] Im Vergleich mit Standardzellstoffen zeigen die bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zellstoffe eine eher fluffig 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).

[0026] 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 PulpIVA 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 Spinnungsgeschwindigkeiten 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 Kapazitätsverringerng führen würden. Die Verwendung von Zellstoffen mit den hier definierten Viskositäten ermöglicht dem gegenüber eine einfache Verarbeitung und die Herstellung von Produkten hoher Qualität.

[0027] 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 Zelluloseformkörper erhalten durch die Lyocelltechnologie wurden auch bereits hergestellt. In Übereinstimmung mit diesem Verfahren wird die Zelluloselösung 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 optional 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, insbesondere im Kontext des Einsatzes von Laborausrüstungen (insbesondere im Stand der Technik) oder im Zusammenhang von (semi-kommerziellen) Pilotanlagen und kommerziellen Faserspinnereinheiten 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

[0028] Mit einem üblichen Lyocell-Spinnverfahren kann aus diesem Zellstoff eine Lyocellfaser erhalten werden, wobei der Gehalt an Hemicellulose und der Anteil an Mannan/Mannose sowie das Verhältnis C6/C5 im Wesentlichen unverändert bleibt. So können Fasern erhalten werden, die einerseits durch gezielte Konditionierung eine gewünschte Farbnuancen Anpassung erreichen, andererseits Fasern erhalten werden, die als interne Indikatoren für thermische Belastungen in Faseranwendungen oder als Herkunftsnachweis (durch gezielten Abruf der Verfärbung bei thermischer Belastung) dienen können.

[0029] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bereitgestellten Fasern weisen vorzugsweise einen wie folgt definierten einstellbaren Weißgrad auf: Die Faser zeigt nach einer Exposition von 195°C für weniger als 1 Minute, bevorzugt 45 Sekunden, eine Reduktion des Weißgrads von 5% oder mehr, vorzugsweise 10% oder mehr, wie beispielsweise 20% oder mehr, im Vergleich mit einer Lyocellfaser mit einem Hemicellulosegehalt von weniger als 5 Gew.-%.

Ausführungsformen

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Zellstoff bereit gestellt, welcher Hemicellulosen in entsprechend abgestimmter Zusammensetzung in einer Menge im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%, in Ausführungsformen 7 bis 25 Gew.-%

% enthält. Dieser maßgeschneiderte Zellstoff wird anschliessend im Rahmen eines Lyocellverfahrens zu Spinnmasse verarbeitet, so dass daraus die erfindungsgemässe Faser produziert werden kann.

[0031] Die nachfolgenden spezifischen Ausführungsformen zeigen exemplarische Produkte und Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemässen Technologie.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemässe Faser als Stapelfaser zu einem Garn und weiter zu einem textilen Produkt verarbeitet. Dies hat die Eigenschaft, dass (insbesondere für unberechtigte Garantieforderungen) zum Beispiel ein relativ einfacher Nachweis eines zu heissen Bügelns erbracht werden kann. Dieser 'Schlechtbehandlungsnachweis' kann zusätzlich durch die Kombination von Fasern mit Hemicellulose und Fasern ohne Hemicellulosen im selben Garn verbessert werden: Unter dem Mikroskop ist die Farbveränderung einzelner Fasern des Garn leicht ersichtlich und durch die Tatsache, dass nur eine selektive Verfärbung stattgefunden hat, lassen sich andere Farbveränderungsprozesse (Ausbleichen, Verfärben, usw.) ausschliessen.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird aus dem beschriebenen Zellstoff mittels Lyocellverfahren entweder direkt aus der Spinnmasse oder über einen Stapelfaserprozess und weitere dem Experten bekannte Verarbeitungsschritte ein Nonwoven hergestellt, das die mit dem Lyocellprozess inkorporierte Begleitstoffe enthält. Ein derartiges Produkt kann z.B. für ein Filtersystem verwendet werden, das optisch durch Verfärbung anzeigt, wenn es oberhalb seines vorgesehenen Betriebstemperaturbereichs benutzt wurde.

[0034] In einer weiteren Ausführungsform wird aus der erfindungsgemässen Faser erneut ein Nonwoven und daraus ein Filter hergestellt. Dieser Filter wird zur Formgebung plissiert und thermisch stabilisiert. Der thermochrome Nachweis erlaubt die Kontrolle der Belastung über den Produktionsprozess, so dass Fehler im Produktionsprozess einfach optisch kontrolliert werden können.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die über den Stapelfaserbildungsprozess hergestellte und zu einem Garn geformte erfindungsgemässe Faser mit einem weiteren Garn auf Kunststoffbasis (z.B. aus Polyamid, also zumindest ein thermoplastischer Kunststoff, der idealerweise einen passenden Schmelzbereich aufweist und ebenfalls idealerweise genügend Chemikalien resistent für den optionalen nachfolgend beschriebenen Auswaschprozess ist) zu einem textilen Produkt verarbeitet und dann (z.B. für Kragen von bügelfreien Hemden) mittels eines thermischen unterstützten Formgebungsprozesses (als Variante thermisches Fixieren) in die gewünschte Form gebracht. Dabei werden die Produktionsbedingungen überwacht und durch die Hemicellulose im Endprodukt wird ein Nachweis für falsche Behandlung (Bügel zu heiss [oder Bügeln überhaupt bei bügelfreier Ware]) durch den Endkunden möglich.

[0036] In einer weiteren Ausführungsform wird die erfindungsgemässe Faser einem Produkt beigemischt, so dass durch gezielten Abruf der thermisch induzierten Verfärbung ein Echtheitsnachweis möglich wird, da beispielsweise gefälschte Markentextilprodukte die thermischen Indikatorfasern nicht aufweisen. So kann beispielsweise Markenpiraterie einfach nachgewiesen werden.

[0037] Farbveränderungstendenzen basierend auf Temperaturprofilen und Zusammensetzungsprofilen der Hemicellulosen lassen sich beispielsweise in Form von Datenbanken speichern und einfach abrufen. Dazu wird mittels einer Datenverarbeitungsanlage eine Datenbank angelegt, unterhalten und verwendet, um die Werte vom Beginn einer Weisswertabweichung (untere Temperaturgrenze, bei der die Farbveränderung einsetzt), obere Temperaturgrenze, bei welcher eine weitere Temperaturerhöhung zu einer nur noch unbedeutenden Farbveränderung führt (wenn nicht schon der Zersetzungsprozess der Faser einsetzt), Expositionszeiten und dazugehörige Weisswertabweichungen, Zusammensetzung des Zellstoffes und Anteile zumindest einzelner Komponenten aufzuzeichnen. Damit können einerseits komplette Prozessabläufe kontinuierlich datenbasiert optimiert werden. Mittels dieser Datenbank kann die Einstellung einer gezielten Farbveränderungscharakteristik unterstützt werden, sei es durch Mischung von Zellstoffen oder der zur Zellstoffherstellung verwendeten Rohstoffe.

[0038] Die vorliegende Erfindung stellt also eine generell anwendbare Technologie zur gezielten und reproduzierbaren Einstellung des Farbänderungsverhaltens einer Lyocellfaser zur Verfügung. Diese kann durch die folgenden Schritte erreicht werden:

- a) Feststellen der Hemicellulosezusammensetzung eines Rohstoffes oder eines Zellstoffes.
- b) Ermitteln der dadurch entstehenden Weisswertabweichung von der gewünschten Weisswertabweichung aufgrund von Erfahrungswerten und/oder einer Referenzdatenbank und/oder durch direkte Messung.
- c) Wenn der Datenbankwert und/oder der aktuelle Messwert eine Abweichung von der gewünschten Weisswertabweichung zeigt, Anpassung der Hemicellulosezusammensetzung durch Einmischung mindestens eines zweiten Stoffs, von welchem ebenfalls die Schritte a) und b) durchlaufen wurden bzw. die entsprechenden Daten vorliegen und/oder Referenzmessung der resultierenden Mischung, bis sich die gewünschte Weisswertabweichung durch Messung zeigt und/oder durch Datenbankinterpretation zu erwarten ist.
- d) Optionale Ergänzung der Referenzdatenbank durch die Messwerte des in Schritt c) optional gemessenen Werts.

So können weitere Erfahrungswerte gesammelt und die Datenbank erweitert werden, so dass für weitere gewünschte Farbänderungsverhalten die Datenlage so umfangreich und ausreichend ist, dass auf konkrete Messungen weitestge-

hend verzichtet werden kann.

[0039] 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.

[0040] Das nachfolgende Beispiel zeigt die konkrete Anwendung der erfindungsgemäßen Technologie für ein konkretes Beispiel eines erfindungsgemäßen Zellstoffs im Vergleich mit einer Standard Lyocellfaser.

Beispiel 1:

[0041] Im Lyocell Prozess werden aus 2 Zellstoffen Lyocell Fasern - Lyocell Standard und Lyocell thermochrom - hergestellt.

Der Lyocell Prozess bestehend aus folgenden Schritten:

- (1) Lösung des Zellstoffs in dem Lösungsmittel N-Methylmorpholin-oxid (NMMO) zur Herstellung einer Spinnmasse
- (2) Extrusion der Spinnmasse über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad zur Bildung von Filamenten
- (3) Nachfolgendes Waschen der Filamente
- (4) Schneiden der Filamente in Stapelfasern (38 mm) und anschließendes Trocknen.

Zur Herstellung der Fasern werden 2 verschiedene Zellstofftypen mit verschiedenen Hemigehalten verwendet:

Zucker [%ATS]	Lyocell Standard	Lyocell thermochrom
Glucan	95.5	82.2
Xylan	2.3	8.3
Mannan	0.2	5.7
Arabinan	<0.1	0.3
Rhaman	<0.1	<0.1
Galactan	<0.1	0.2

[0042] Aus Lyocell Fasern (1.3 dtex / 38 mm / glänzend) wird Nm 50 Ringgarn hergestellt, dieses Ringgarn wird auf einer Strickmaschine (Lawson&Hemphill FAK-S Sampler knitting machine, Zylinder mit 260 Nadeln, 24 Nadeln per inch, 54 gauge) zu Strickstrümpfen aus 100% Lyocell Standard bzw. 100% Lyocell thermochrom hergestellt.

Die Normalfarbwerte werden an den gefalteten Strickstrümpfen mittels Datacolor 600 Messgerät (Datacolor Match Pigment und Datacolor Tools) in einem Messbereich von 400 bis 700 nm ermittelt. Die Umrechnung in den Weißgrad Berger erfolgte rechnerisch nach der Formel $WB = Y + 3 \cdot (Z - X)$.

[0043] Die textile Fläche wird einer thermischen Fixierung bei 195°C für 45 sec (Heißluft) unterzogen, dabei kommt es zu einer "Vergilbung", die bei der Lyocell thermochrom stärker auftritt als bei der Lyocell Standard. Vergleicht man den Weißgrad Berger der Rohware und der Ware nach thermischen Fixierung, so sinkt der Weißgrad bei Lyocell Standard um 42% und bei Lyocell thermochrom um 75%.

Der Unterschied im Weissgrad, der durch die thermische Fixierung hervorgerufen wurde, ist durch Wäsche reversibel.

[0044] Bedingungen Wäsche: Flottenverhältnis 1:30. 1g/l Kieralon JET, 1g/l Soda, 1g/l Persofter L, 1g/l Albaflow FFA. 20 min bei 80°C, anschließend spülen. Trocknen auf einem auf 50°C beheizten Metallstab unter leichter Spannung zur Glättung der Strümpfe.

Durch eine oxidative Bleiche lassen sich auch die Weissgradunterschiede an allen Prozessstufen angleichen.

Die oxidative Bleiche wird unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Flottenverhältnis 1:30. 1 equivalent H₂O₂ (50%), 0.25 Equivalenten NaOH, 1g/l Prestogen D2000, 2g/l Kieralon JET, 0.8g/l Kappafos D11. 40°C - -1,5°/ auf 90°C - 60 Minuten - 2°/ abkühlen auf 70°C. Anschliessend warm und kalt spülen.

Tabelle 1: Unterschiede Weissgrad Berger Lyocell Standard vs Lyocell thermochrom:

Behandlungsart	Fasertyp	Berger Weißgrad
Rohware	Lyocell Standard	72,9
	Lyocell thermochrom	58,8

(fortgesetzt)

Behandlungsart	Fasertyp	Berger Weißgrad
therm. Fixierung	Lyocell Standard	42,5
	Lyocell thermochrom	14,5
Wäsche	Lyocell Standard	72,9
	Lyocell thermochrom	61,1
Wäsche / therm. Fixierung	Lyocell Standard	54,2
	Lyocell thermochrom	45,2
therm. Fixierung / Wäsche	Lyocell Standard	64,7
	Lyocell thermochrom	50,5
therm. Fixierung / Bleiche	Lyocell Standard	81,5
	Lyocell thermochrom	79,1
Bleiche	Lyocell Standard	82,8
	Lyocell thermochrom	79,1

[0045] Diese Beispiele zeigen die Praktikabilität der vorliegenden Erfindung. Durch den Einsatz eines Zellstoffs mit höherem Hemicellulosegehalt lässt sich zuverlässig der Weißgrad einstellen, bzw. die thermische Behandlung bei hoher Temperatur lässt sich an der erfindungsgemäßen Probe deutlich durch die Bestimmung des Weißgrads nachweisen.

Patentansprüche

- Verwendung eines Zellstoffs mit einem Hemicellulosegehalt von mindestens 5 Gew.-%, wobei der Hemicelluloseanteil mindestens 5% Mannan/Mannose enthält, zur Herstellung einer Lyocellfaser mit thermochromen Eigenschaften.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Anteil an Hemicellulosen 7 Gew.-% oder mehr beträgt, bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr.
- Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die im Zellstoff vorliegenden Hemizellulosen in nativem Zustand vorliegen, durch Verarbeitungsprozesse chemisch verändert oder in einem separaten Prozessschritt chemisch modifiziert bzw. funktionalisiert und anschließend eingemischt wurden.
- Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Zellstoff **dadurch gekennzeichnet ist, dass** das Verhältnis der in der Hemicellulose enthaltenen C5/Xylan - zur - C6/Mannan Fraktion (C5/C6-Verhältnis) im Bereich von 125:1 bis 1:3 liegt.
- Verwendung nach Anspruch 4, wobei das C5/C6-Verhältnis im Bereich von 25:1 bis 1:2 liegt, bevorzugt im Bereich von 1,4:1 bis 1:2 oder im Bereich von 25:1 bis 2:1.
- Lyocellfaser, erhalten aus einem Zellstoff und/oder Zellstoffgemisch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
- Lyocellfaser nach Anspruch 6, wobei die Faser eine Stapelfaser ist.
- Lyocellfaser nach mindestens einem der Ansprüche 6 und 7, wobei die Faser nach Exposition von 195°C für weniger als 1 Minute, bevorzugt 45 Sekunden, eine Reduktion des Weißgrads von 5% oder mehr im Vergleich mit einer Lyocellfaser mit einem Hemicellulosegehalt von 5 Gew.-% oder weniger zeigt.
- Produkt, umfassend eine Faser nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8.
- Produkt nach Anspruch 9, ausgewählt unter Vließstoffen (nonwoven Fabrics) und anderen textilen Stoffen.

11. Produkt nach Anspruch 9 und/oder 10, wobei die Lyocellfaser nach einem der Ansprüche 6 bis 8 mit mindestens einer anderen Faser vermischt vorliegt.

12. Verwendung einer Faser nach einem der Ansprüche 6 bis 8 oder eines Produkts nach einem der Ansprüche 9 bis 12 als thermischer Indikator.

13. Verwendung einer Faser nach einem der Ansprüche 6 bis 8 oder eines Produkts nach einem der Ansprüche 9 bis 12 zur Herstellung eines Produkts mit einer dauerhaften Farbnuancen Anpassung der Farbe der erfindungsgemäßen Lyocellfaser.

14. Verwendung einer Zusammensetzung umfassend Mannan/Mannose und Xylan/Xylose, wobei diese Komponenten in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1 vorliegen, zur Bereitstellung einer Lyocellfaser mit einem thermisch induzierbaren Indikatorsystem zum Nachweis thermischer Belastungen und/oder zur Anpassung des Weißgrades

15. Verfahren zur Herstellung eines Zellstoffes und/oder Zellstoffgemisches, das eine charakteristische Veränderung des Weisswertes bei einer Referenzexposition (195 Grad, Expositionszeit 45 Sekunden) zeigt, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Feststellen der Hemicellulosezusammensetzung eines Rohstoffes oder eines Zellstoffes,
- b) Ermitteln der dadurch entstehenden Weisswertabweichung von der gewünschten Weisswertabweichung aufgrund von Erfahrungswerten und/oder einer Referenzdatenbank und/oder durch direkte Messung,
- c) Wenn der Datenbankwert und/oder der aktuelle Messwert eine Abweichung von der gewünschten Weisswertabweichung zeigt, Einmischung mindestens eines zweiten Stoffs, ausgewählt unter Hemicellulosen und Mischungen daraus, von welchem ebenfalls die Schritte a) und b) durchlaufen wurden und/oder eine Referenzmessung der resultierenden Mischung gemacht wird, bis sich die gewünschte Weisswertabweichung durch Messung zeigt und/oder durch Datenbankinterpretation zu erwarten ist,
- d) Optionale Ergänzung der Referenzdatenbank durch die Messwerte des Schritts c).

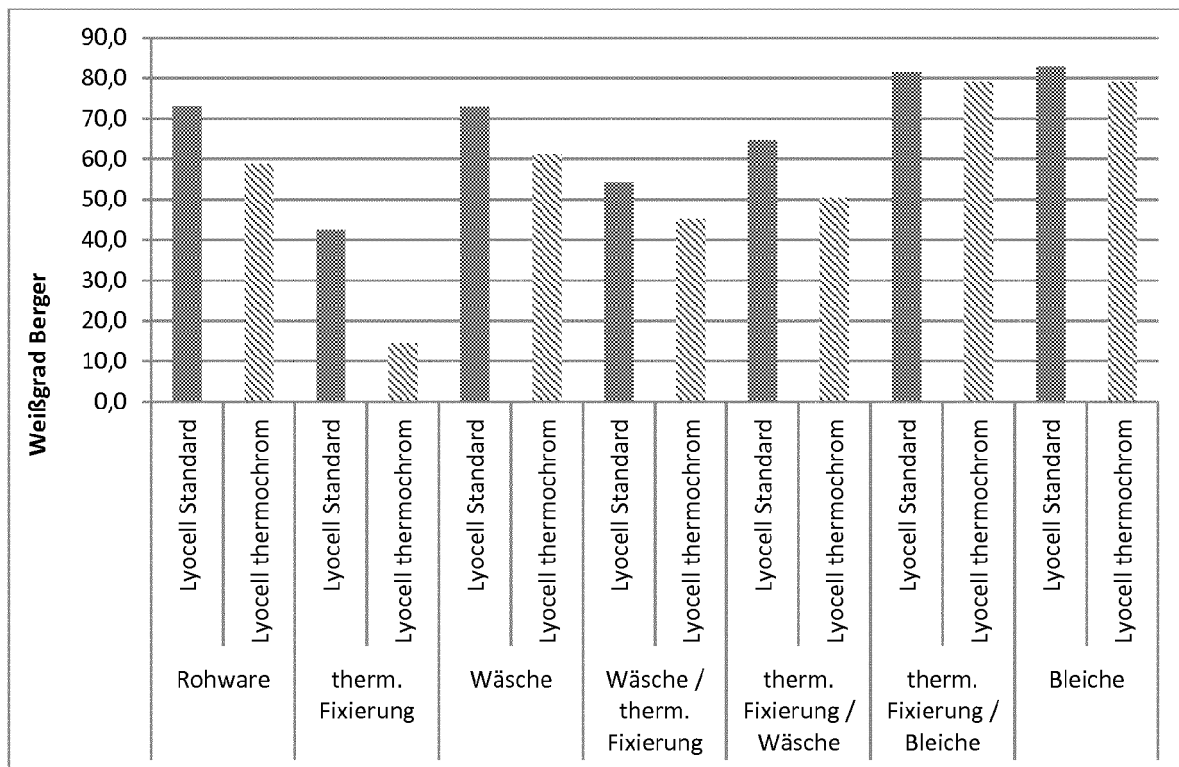


Abb.1: Weißgrade für unterschiedliche Fasertypen nach thermischer Belastung und/oder Wäsche bzw. Bleichbehandlung.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 16 0115

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) * Absätze [0032], [0088] * * Ansprüche 1,2,4 *	1-15	INV. D21H13/02
A	WO 99/47733 A1 (WEYERHAEUSER CO [US]; LUO MENGKUI [US]; ROSCELLI VINCENT A [US]; NEOGI) 23. September 1999 (1999-09-23) * Anspruch 30 *	1-15	
A	US 2012/043038 A1 (DODD ANDREW J [US]) 23. Februar 2012 (2012-02-23) * Absätze [0046] - [0048] *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Juni 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 0115

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.

25-06-2018

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 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
-----	-----	-----	-----
US 2012043038 A1	23-02-2012	KEINE	
-----	-----	-----	-----

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 2009324926 A [0002]
- US 2003186055 A [0002]
- EP 2929071 A [0002]
- US 6514613 B [0003]
- US 6440523 B [0003]
- WO 9428214 A [0025]
- WO 9633934 A [0025]
- WO 9633221 A [0025]
- WO 9805702 A [0025]
- WO 948217 A [0025]
- US 4246221 A [0027]
- WO 9319230 A [0027]
- WO 9502082 A [0027]
- WO 9738153 A [0027]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **THOMAS ROSENAU et al.** *Isolation and identification of residual chromophores in cellulosic materials*, 2004 [0013]
- *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 181, 893-901 [0026]