



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041017

(51)^{2020.01} D01F 1/00; D01F 2/00; D04H 3/013;
D01F 1/02

(13) B

(21) 1-2020-05001

(22) 06/03/2019

(86) PCT/EP2019/055528 06/03/2019

(87) WO2019/170723 12/09/2019

(30) 18160142.8 06/03/2018 EP

(45) 25/09/2024 438

(43) 25/11/2020 392A

(73) LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (AT)

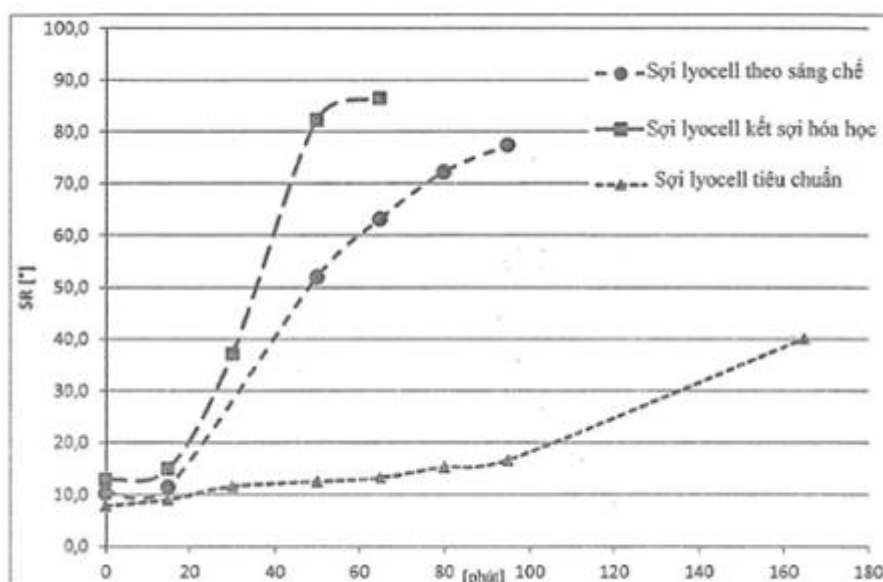
Werkstraße 2, 4860 Lenzing, Austria

(72) OPIETNIK, Martina (AT); SILBERMANN, Verena (AT); BORGARDS, Andrea (AT).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) SỢI LYOCELL CÓ CÁC TÍNH CHẤT GIỐNG SỢI VISCO, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NÓ VÀ SẢN PHẨM CHỨA NÓ

(57) Sáng chế đề xuất sợi lyocell có trị số ngậm nước cao và độ kết tinh thấp cũng như phương pháp sản xuất nó và các sản phẩm chứa nó.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sợi lyocell có các tính chất giống như sợi visco, phương pháp sản xuất nó cũng như các sản phẩm chứa nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sợi xenluloza được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau. Do nhu cầu ngày càng tăng thậm chí là về cả các sợi có nguồn gốc tái tạo như gỗ, nên đã và đang có các nỗ lực nhằm tăng cường sự đa dạng của các nguyên liệu mà có thể được dùng để sản xuất các sợi như vậy. Đồng thời, hiện vẫn có nhu cầu về việc chức năng hóa hơn nữa đối với các sợi như vậy, nhằm có được các tính chất sợi đặc biệt. Một mục đích khác được hướng tới là có được các tính chất và cấu trúc tương tự của các sợi tự nhiên. Các sợi xenluloza tái chế có cấu trúc khác với các sợi tự nhiên ở chỗ chúng thường không có các khoang rỗng/phần rỗng bên trong. Ví dụ, các sợi visco có mặt cắt ngang hình ovan bao gồm vỏ đặc và lõi dạng xóp của sợi này. Mặt khác, các sợi lyocell lại có mặt cắt ngang hình tròn cùng với cấu trúc ba lớp, bao gồm lớp vỏ đặc bên ngoài có độ dày nằm trong khoảng từ 100 đến 150nm và kích thước lỗ rỗng nhỏ nằm trong khoảng từ 2 đến 5nm, tiếp theo là lớp giữa có độ xóp tăng và lõi không có lỗ rỗng, đặc.

Quy trình tạo ra sợi lyocell ảnh hưởng đến cấu trúc và đặc tính của sợi với mức độ giới hạn. Tuy nhiên, hẳn là có thể có lợi nếu có các phương tiện để ảnh hưởng đến các đặc tính của sợi ở mức độ độ lớn hơn ngay trong quy trình tạo sợi lyocell này. Một giải pháp lựa chọn có thể là việc bổ sung các chất phụ gia, mà đặc biệt có thể được thực hiện trong các quy trình tạo sợi visco, hoặc việc sử dụng các sản phẩm phụ của quy trình sản xuất xenluloza để làm thay đổi hơn nữa cấu trúc và/hoặc các đặc tính của sợi lyocell.

Ví dụ, đã biết rằng việc xử lý hóa học trước có thể ảnh hưởng đến các đặc tính của sợi. US 6042769 đưa ra một ví dụ về việc xử lý hóa học để tăng cường xu hướng kết sợi. Nó mô tả việc xử lý hóa học để làm giảm độ trùng hợp DP (mức độ

trùng hợp) khoảng 200 đơn vị, nhờ đó làm tăng xu hướng kết sợi. Việc xử lý hóa học được kể đến trong patent này liên quan tới việc sử dụng các chất tẩy trắng, như natri hypoclorit hoặc các axit vô cơ, như axit clohydric, axit sulfuric hoặc axit nitric. Cho đến nay, việc thương mại hóa quy trình này vẫn chưa thành công.

US 6706237 mô tả rằng các sợi thổi nóng chảy được tạo ra từ bột giấy giàu hemixenluloza sẽ có xu hướng kết sợi thấp hoặc kém. Một giải pháp tương tự cũng đã được đưa ra trong US 6440547, mà cũng liên quan đến các sợi thổi nóng chảy. Đối với các sợi này cũng như các sợi ly tâm mà cũng có độ kết tinh đã được xác định, đều có sự giảm đáng kể về độ kết tinh của các sợi thổi nóng chảy có hàm lượng hemixenluloza cao so với các sợi lyocell tiêu chuẩn (mức độ giảm dưới 5%). US 8420004 đưa ra một ví dụ khác về các sợi thổi nóng chảy dùng để sản xuất các vải không dệt.

Đối với các sợi visco đã nhận thấy rằng việc thêm các hemixenluloza cho phép làm thay đổi các đặc tính của sợi. Tuy nhiên, việc làm thay đổi này luôn đi kèm theo việc làm giảm các đặc tính quan trọng khác của sợi, như độ dai. Tuy nhiên, các thay đổi này, do sự khác nhau về việc tạo ra sợi không thể được sử dụng mà không gặp phải các vấn đề với các sợi lyocell.

Zhang và các đồng tác giả (Polymer Engineering and Science 2007, 47, 702-706) mô tả các sợi lyocell có các hàm lượng hemixenluloza cao hơn. Các tác giả đã thừa nhận các sợi có xu hướng có sức chống chịu kết sợi cao, độ kết tinh thấp và khả năng nhuộm tốt hơn. Tuy nhiên, việc xác định độ kết tinh trong bài báo đó chỉ cho thấy giảm không đáng kể (nhỏ hơn 5%). Họ cũng thừa nhận rằng độ bền kéo chỉ giảm không đáng kể và các đặc tính của sợi thậm chí còn có thể được tăng bởi nồng độ các hemixenluloza cao hơn trong chất hấp thu kéo sợi. Zhang và các đồng tác giả (Journal of Applied Polymer Science 2008, 107, 636-641), Zhang và các đồng tác giả (Polymer Materials Science and Engineering 2008, 24, 11, 99-102) mô tả cùng cấu trúc như bài báo của Zhang (Polymer Engineering and Science 2007, 47, 702-706), trong khi Zhang và các đồng tác giả (China Synthetic Fiber Industry 2008, 31, 2, 24-27) mô tả các đặc tính cơ học cao hơn dùng cho các sợi 2,3 dtex. Cùng các tác giả này cũng nêu lý thuyết tương tự trong Journal of Applied Science 2009, 113, 150-156.

Các sợi được mô tả trong bài báo của Zhang (Polymer Engineering and Science 2007, 47, 702-706) và các đồng tác giả được sản xuất bởi thiết bị trong phòng thí nghiệm không cho phép tạo ra các sợi lyocell với chất lượng thương mại (chẳng hạn như các tỷ lệ kéo, tốc độ sản xuất và xử lý sau đó không phản ánh các chất lượng ở quy mô lớn). Do vậy, các sợi không được sản xuất với việc kéo thích hợp và xử lý thích hợp sau đó có thể được dự tính có các cấu trúc và các đặc tính khác nhau so với các sợi được sản xuất ở quy mô sản xuất (bán) công nghiệp. Thêm vào đó, không có thông tin nào được nêu trong bài báo liên quan tới sự phân bố các hemixenluloza trên mặt cắt ngang các sợi lyocell.

S. Singh và các đồng tác giả mô tả trong Cellulose (2017) 24:31 19-3130 một nghiên cứu về đặc điểm hình thái của các sợi xenluloza và các biến thể của chúng nhờ sử dụng các hemixenluloza. US 2002/0060382 A1 bộc lộ quy trình chế tạo các sợi lyocell. Độ kết tinh của các sợi được mô tả trong US 2002/0060382 A1 là khoảng 70% và các hợp phần khối đầu kéo sợi có hàm lượng xenluloza là khoảng 32% khối lượng.

Liên quan tới điều này, điều đã biết với các sợi visco là việc tăng hàm lượng hemixenluloza dẫn tới việc làm giàu hàm lượng hemixenluloza ở bề mặt sợi, việc làm giảm một cách nhanh chóng hàm lượng hemixenluloza về phía lõi sợi. Các phân bố tương tự của hàm lượng các hemixenluloza đã biết với các sợi lyocell tiêu chuẩn đã được tạo ra từ các nguyên liệu xenluloza có độ sạch cao.

Wendler và các đồng tác giả (Fibers and textiles in Eastern Europe 2010, 18, 2 (79), 21 -30) và Wendler và các đồng tác giả (Cellulose 2011, 18, 1 165-178) mô tả việc thêm nhiều hydratcacbon khác nhau (các xylan, mana, chất dẫn xuất xylan, v.v.) vào trong các chất phụ gia lyocell (NMMO, các chất lỏng ion, NaOH) và phân tích các sợi sau đó. Bài báo này cũng bộc lộ các trị số ngậm nước của các sợi mà chỉ biểu thị sự tăng không đáng kể WRV có bổ sung các xylan trong các chất phụ gia gốc NMMO. Đã có nghi ngờ rằng các sợi tác động theo cách khác nhau đã được tạo ra bằng cách bổ sung hydratcacbon vào trong chất phụ gia hoặc hòa tan trực tiếp bột giấy bán giàu. Các sợi từ cả hai công bố đã được sản xuất bởi thiết bị tự chế trong phòng thí nghiệm không phản ánh các điều kiện sản xuất có quy mô (bán) công nghiệp.

Schild và các đồng tác giả (Cellulose 2014, 21, 3031-3039) mô tả các sợi visco giàu xylan, trong đó xylan được bổ sung vào ở bước cuối trong quy trình sản xuất sợi visco. Các tác giả đó đã nghiên cứu sự phân bố của xylan trên mặt cắt ngang của sợi này và phát hiện ra sự giàu xylan ở các lớp bên ngoài của sợi này. Mức độ hấp thụ nước tăng cũng đã được nhận thấy. Singh và các đồng tác giả (Cellulose 2017, 24, 3119-3130) cũng mô tả việc bổ sung các hemixenluloza vào quy trình tạo sợi visco. Họ thừa nhận rằng các đặc tính của sợi không bị ảnh hưởng bởi việc bổ sung này. Các sợi lyocell được nêu làm các sợi đối chứng nhưng việc bổ sung xylan vào không được mô tả.

Trong khi các sợi visco được sử dụng trong rất nhiều ứng dụng khác nhau, song các yêu cầu cụ thể đối với việc sản xuất sợi visco cũng như một số tính chất của các sợi visco, như mùi sulfuric khác biệt nhưng không được mong muốn do quy trình sản xuất nó sinh ra, gây bất lợi cho nhiều ứng dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đứng trước các nhu cầu ngày càng gia tăng về các sợi làm từ các nguyên liệu xenluloza và các hạn chế nêu trên của quy trình tạo sợi visco, mục đích của sáng chế là đề xuất xenluloza dù không phải là sợi visco nhưng lại có các tính chất giống như sợi visco. Trong phạm vi của sáng chế, cụm từ “tính chất giống như sợi visco” được hiểu cụ thể là các trị số ngậm nước cao (WRV: Water Retention Value).

Do đó, các tác giả sáng chế đề xuất sợi như được xác định trong Điểm 1 Yêu cầu bảo hộ, phương pháp sản xuất nó như được xác định trong Điểm 11 Yêu cầu bảo hộ cũng như sản phẩm chứa nó như được xác định trong Điểm 13 Yêu cầu bảo hộ. Sáng chế theo các phương án được ưu tiên được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc cũng như trong phần mô tả sáng chế.

Cụ thể, sáng chế đề xuất các phương án sau, mà được hiểu là các phương án được đưa ra chỉ nhằm giải thích thêm sáng chế.

1.) Sợi lyocell có trị số ngậm nước (WRV) ít nhất là 70% và độ kết tinh là 40% hoặc thấp hơn.

- 2.) Sợi lyocell theo phương án 1, có độ mảnh là 6,7 dtex hoặc thấp hơn, tốt hơn là 2,2 dtex hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 1,3 dtex hoặc thấp hơn.
- 3.) Sợi lyocell theo phương án 1 và/hoặc 2, được sản xuất từ bột giấy có hàm lượng hemixenluloza nằm trong khoảng từ 7% khối lượng đến 25% khối lượng.
- 4.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hemixenluloza có tỷ lệ giữa hemixeluloza xylan và hemixenluloza mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3, như nằm trong khoảng từ 25:1 đến 1:2.
- 5.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó bột giấy được dùng để tạo ra sợi có độ nhớt đo được theo phương pháp thử nghiệm SCAN nằm trong khoảng từ 300 đến 440 ml/g.
- 6.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, có lớp lõi xốp và kích thước lỗ rỗng của lớp bề mặt lớn hơn 5mm.
- 7.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó sợi này có độ kết tinh là 35% hoặc thấp hơn.
- 8.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó sợi này có hàm lượng xylan là 6% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 8% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 12% khối lượng hoặc cao hơn.
- 9.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó sợi này có hàm lượng mana là 1% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,2% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,1% khối lượng hoặc thấp hơn.
- 10.) Sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 tới 9, trong đó sợi này có hàm lượng mana là 3% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 5% khối lượng hoặc cao hơn.
- 11.) Phương pháp sản xuất sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên bao gồm các bước sau:
 - a) Tạo ra dung dịch kéo sợi chứa 10 tới 20% khối lượng xenluloza có hàm lượng hemixenluloza là 7% khối lượng hoặc cao hơn,
 - b) Ép đùn dung dịch kéo sợi qua các đầu phun ép đùn để tạo ra các tơ đơn, c) Làm đông tụ ban đầu các tơ đơn này nhờ bể kéo sợi chứa dung dịch làm đông tụ có nồng độ của amin oxit bậc ba là 20% hoặc thấp hơn;
 - d) Rửa các tơ đơn này; và

e) Xử lý sau (tức là rửa, cắt ngắn, làm khô) để thu được các tơ đơn ướt hoặc khô hoặc chùm xơ/các sợi cắt ngắn hoặc các sản phẩm xenluloza khác.

12.) Phương pháp theo phương án 11, trong đó hemixenluloza có tỷ lệ giữa hemixeluloza xylan và hemixenluloza mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3, như nằm trong khoảng từ 25:1 đến 1:2.

13.) Sản phẩm chứa sợi lyocell theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 tới 9, hoặc sợi được sản xuất theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 10 tới 12.

14.) Sản phẩm theo phương án 13, trong đó sản phẩm này được chọn trong số các vải không dệt và các sản phẩm dệt.

15.) Sản phẩm theo phương án 13 và/hoặc 14, trong đó sản phẩm này được chọn trong số các sản phẩm giấy lụa và các sản phẩm lau chùi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện các động lực học kết sợi của sợi theo sáng chế so sánh với sợi tiêu chuẩn và sợi tiêu chuẩn đã được kết sợi hóa học. Fig.2 thể hiện việc so sánh sợi theo sáng chế với sợi lyocell tiêu chuẩn sau khi nhuộm huỳnh quang. Sợi theo sáng chế có sự phân bố đều của các vùng đã được nhuộm màu trên toàn bộ mặt cắt ngang của sợi, trong khi sợi lyocell tiêu chuẩn chỉ có sự nhuộm màu bề mặt ngoài của phần vỏ ngoài của sợi. Fig.3 và Fig.4 thể hiện các kết quả của các thử nghiệm bóc lớp bằng enzym trong khi Fig.5, Fig.6 và Fig.7 thể hiện các kết quả của các thử nghiệm phân hủy trong đất.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được xác định trong Điểm 1 Yêu cầu bảo hộ, sợi theo sáng chế là sợi lyocell có WRV thích hợp để thay thế cho sợi visco.

Theo một số phương án, sợi theo sáng chế này có cấu trúc mới của mặt cắt ngang, khi được so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn. Trong khi cấu trúc ba lớp đã được biết đến từ các sợi lyocell tiêu chuẩn được đảm bảo, ít nhất lớp lõi bên trong biểu thị độ xốp cao, khi so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn. Cũng theo các phương án của sáng chế, lớp bề mặt có thể không dày và/hoặc kích thước lỗ

rỗng, mà thường với các sợi lyocell tiêu chuẩn nằm trong khoảng từ 2 đến 5nm, có thể lớn hơn.

Theo các phương án khác, mà có thể được xem xét kết hợp với các phương án nêu trên cũng như các phương án được nêu dưới đây, các sợi theo sáng chế là các sợi lyocell có xu hướng kết sợi cao, mà được sản xuất mà không xử lý sơ bộ hóa học bất kỳ. Một mặt, bước xử lý sơ bộ hóa học làm giảm các đặc tính của sợi (khả năng làm việc) và mặt khác tăng chi phí cho việc tạo ra sợi. Thêm vào đó, sợi theo sáng chế có các động lực học kết sợi cân bằng cao giữa các sợi lyocell tiêu chuẩn và các sợi được kết sợi nhanh thu được từ các xử lý hóa học sơ bộ bổ sung. Do đó, theo các phương án, sợi lyocell theo sáng chế không đòi hỏi nhu cầu xử lý hóa học sơ bộ trong khi đạt được sự kết sợi nhanh.

Các sợi lyocell tiêu chuẩn hiện được tạo ra về mặt thương mại từ các bột gỗ chất lượng cao với hàm lượng xenluloza- α cao và các hàm lượng không xenluloza thấp như các hemixenluloza. Các sợi lyocell có bán sẵn trên thị trường như các sợi TENCEL™ của hãng Lenzing AG, biểu thị các đặc tính hết sức cao của sợi cho các ứng dụng dệt và không dệt.

Như được nêu trong các patent được viện dẫn trên đây, nếu xu hướng kết sợi cao được yêu cầu, các sợi lyocell này được xử lý sơ bộ bằng hóa học nhờ sử dụng các chất như các axit vô cơ hoặc các chất tẩy trắng. Nhờ cách xử lý hóa học này, các đặc tính của sợi bị giảm đáng kể và giảm khả năng làm việc.

Quá trình lyocell đã được biết phổ biến trong giải pháp đã biết và liên quan đến quá trình hòa tan trực tiếp bột gỗ xenluloza hoặc nguyên liệu trên cơ sở xenluloza khác trong dung môi phân cực (ví dụ, N-metylmopholin N-oxit [NMMO, NMO] hoặc các chất lỏng ion). Về mặt thương mại, công nghệ được sử dụng để sản xuất họ các sợi chùm xenluloza (bán sẵn trên thị trường của hãng Lenzing AG, Lenzing, Austria dưới nhãn hiệu TENCEL® hoặc TENCEL™) mà được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp dệt và không dệt. Các khối xenluloza khác từ công nghệ lyocell cũng đã được tạo ra.

Các sợi theo sáng chế được sản xuất ở nhà máy thử nghiệm bán thương mại (~1 kt/a-kilô tấn/năm) và xử lý sợi dạng thương phẩm hoàn chỉnh sau đó. Quy

mô đơn giản từ nhà máy sản xuất này tới nhà máy thương mại (>30 kt/a) là khả thi và tin cậy.

Theo phương pháp này, dung dịch xenluloza được ép đùn trong quá trình kéo sợi khô ướt nhờ dụng cụ tạo hình và dung dịch đúc được dẫn chẳng hạn trên khoảng trống chứa không khí vào trong bể làm đông kết, nơi mà khối đúc thu được bởi sự kết tủa của xenluloza. Sản phẩm đúc được rửa và làm khô một cách tùy chọn sau các bước xử lý tiếp theo.

Các sợi lyocell là đã biết trong các giải pháp kỹ thuật và phương pháp luận chung để sản xuất và phân tích chúng chẳng hạn được bộc lộ trong US 4246221 và trong BISFA (The International Bureau for Standardization of Man-Made Fibers) công bố "Terminology of Man-Made Fibres", ấn phẩm 2009. Cả hai tài liệu được kết hợp toàn bộ vào đây bằng cách viện dẫn.

Thuật ngữ sợi lyocell như được sử dụng ở đây định nghĩa sợi thu được bởi quá trình này, do đã phát hiện ra rằng các sợi theo sáng chế khác đáng kể với các sợi chẳng hạn thu được từ quá trình thổi nóng chảy, thậm chí nếu sử dụng quá trình hòa tan trực tiếp bột gỗ xenluloza nguyên liệu trên cơ sở xenluloza khác trong dung môi phân cực (ví dụ, N-metylmopholin N-oxit [NMMO, NMO] hoặc các chất lỏng ion) để sản xuất vật liệu ban đầu. Đồng thời, các sợi theo sáng chế cũng khác với các loại sợi trên cơ sở xenluloza khác, như các sợi visco.

Thuật ngữ các hemixenluloza như được sử dụng ở đây kể đến các chất liệu đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà có trong gỗ và nguyên liệu xenluloza khác như các cây trồng một năm, nghĩa là nguyên liệu từ đó xenluloza thường thu được. Các hemixenluloza có mặt trong gỗ và các cây trồng khác dưới dạng hydratcacbon mạch nhánh ngắn được tích tụ bởi pentoza và/hoặc hexoza (các đơn vị đường có C5 và/hoặc C6). Các khối đơn vị cấu trúc chính gồm mannoza, xyloza, glucoza, rhamnoza và galoza. Khung nhánh của hydratcacbon có thể chỉ gồm một đơn vị (ví dụ, xylan) hoặc hai hoặc nhiều đơn vị (ví dụ, mana). Các mạch nhánh bao gồm các nhóm arabinoza, axetyl, galoza và O-axetyl cũng như các nhóm axit 4-O-metylglucuronic. Các cấu trúc hemixenluloza chính xác khác đáng kể cấu trúc giữa các loại gỗ khác nhau. Do sự có mặt của các mạch nhánh, các hemixenluloza có độ kết tinh thấp hơn nhiều so với xenluloza. Đã biết

rõ là mana chủ yếu tổ hợp với xenluloza và xylan với lignin. Tóm lại, các hemixenluloza có liên quan tính ưa nước, khả năng tiếp cận và tập tính thoái biến của tổ hợp với xenluloza-lignin. Trong quá trình xử lý gỗ và bột giấy, các mạch nhánh bị tách ra và mức độ trùng hợp giảm. Thuật ngữ “hemixenluloza” là đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực và khi được sử dụng trong bản mô tả để chỉ các hemixenluloza ở trạng thái tự nhiên của nó, các hemixenluloza được cắt ngắn mạch bởi các xử lý thông thường và các hemixenluloza được cải biến hóa học bởi các bước xử lý đặc biệt (ví dụ, tạo dẫn xuất) cũng như xenluloza mạch ngắn và hydratcacbon mạch ngắn khác có mức độ trùng hợp (DP) lên đến 500.

Sáng chế khắc phục các nhược điểm của các giải pháp đã biết nhờ tạo ra các sợi lyocell như đã mô tả ở đây.

Tốt hơn nếu được tạo ra từ các bột giấy giàu hemixenluloza với hàm lượng hemixenluloza ít nhất là 7% khối lượng. Do đó, như được nêu trên đây, hàm lượng hemixenluloza trong các sợi theo sáng chế nói chung cao hơn, khi được so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn. Các hàm lượng thích hợp là 7% khối lượng hoặc cao hơn và lên tới 30% khối lượng, hoặc cao hơn như còn được giải thích dưới đây. Trái với phần bộc lộ trong giải pháp đã biết nêu trên đây, hàm lượng hemixenluloza này cao một cách ngạc nhiên, với các sợi lyocell, dẫn tới làm tăng sự kết hợp các đặc tính khiến cho các sợi thích hợp như sự thay thế cho visco. Theo các phương án, các đặc tính như xu hướng tăng kết sợi cũng được tạo ra, cũng như cải thiện tập tính thoái biến. Do đó, sáng chế đạt được một cách ngạc nhiên các nhiệm vụ như đã nêu ở trên trong khi sử dụng nguyên liệu trên cơ sở xenluloza có hàm lượng hemixenluloza cao hơn, khi được so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn.

Tốt hơn là bột giấy sử dụng theo sáng chế như được nêu ở đây có hàm lượng các hemixenluloza cao. So sánh với bột giấy có hàm lượng hemixenluloza thấp theo tiêu chuẩn được sử dụng để tạo ra các sợi lyocell tiêu chuẩn, các bột giấy được ưu tiên sử dụng theo sáng chế cũng có các chênh lệch khác, mà được nêu dưới đây.

So sánh với các bột giấy tiêu chuẩn, các bột giấy như được sử dụng ở đây

có bề ngoài mịn hơn, mà tạo ra sau khi nghiền (trong quá trình chuẩn bị các chất liệu ban đầu cho việc tạo thành các dung dịch kéo sợi cho quá trình lyocell), với sự có mặt của tỷ lệ cao các hạt lớn. Kết quả là mật độ khối thấp hơn nhiều, khi so sánh với các bột giấy tiêu chuẩn có hàm lượng hemixenluloza thấp. Mật độ khối thấp này yêu cầu các đáp ứng về các thông số định lượng (nghĩa là sự định lượng từ ít nhất 2 thiết bị chứa). Thêm vào đó, các bột giấy sử dụng theo sáng chế khó thấm hơn với NMMO. Điều này có thể nhận thấy nhờ đánh giá đặc tính thấm theo đánh giá Cobb. Trong khi các bột giấy tiêu chuẩn có trị số Cobb thường lớn hơn 2,8 g/g (được xác định theo DIN EN ISO 535 với việc sử dụng thích hợp dung dịch nước chứa 78% NMMO ở nhiệt độ 75°C với thời gian thấm là 2 phút), các bột giấy sử dụng theo sáng chế có các trị số Cobb là khoảng 2,3 g/g. Điều này yêu cầu sự thích ứng trong quá trình điều chế dung dịch kéo sợi, như tăng thời gian hòa tan (chẳng hạn được giải thích trong các công bố quốc tế số WO 9428214 và WO 9633934) và/hoặc nhiệt độ và/hoặc tăng làm nóng trong quá trình hòa tan (chẳng hạn các công bố quốc tế số W09633221, W09805702 và WO 9428217). Điều này đảm bảo điều chế dung dịch kéo sợi cho phép sử dụng các bột giấy được mô tả ở đây trong các quá trình kéo sợi lyocell tiêu chuẩn.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, bột giấy được sử dụng để tạo ra các sản phẩm lyocell, tốt hơn là các sợi, như đã mô tả ở đây, có độ nhớt đo được theo phương pháp thử nghiệm SCAN trong khoảng từ 300 đến 440 ml/g, cụ thể là nằm trong khoảng từ 320 đến 420 ml/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 320 đến 400 ml/g. Độ nhớt đo được theo phương pháp thử nghiệm SCAN được xác định theo tiêu chuẩn SCAN-CM 15:99 trong dung dịch etylendiamin chứa đồng, phương pháp mà đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực và có thể được thực hiện trên các thiết bị bán sẵn trên thị trường, như thiết bị Auto PulpIVA PSLRheotek có bản của hãng PSL-RHEOTEK. Độ nhớt đo được theo phương pháp thử nghiệm SCAN là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến việc xử lý cụ thể bột giấy để điều chế các dung dịch kéo sợi. Thậm chí nếu hai loại bột giấy dường như giống nhau đáng kể làm nguyên liệu dùng cho quá trình lyocell, các độ nhớt lấy mẫu sẽ dẫn tới đặc tính khác nhau hoàn toàn khác nhau trong quá trình xử lý. Ở quá trình kéo sợi trong dung môi trực tiếp tương tự quá trình

lyocell, bột giấy được hòa tan trong NMMO theo đúng nghĩa. Không có bước làm đặc nào có thể so sánh với quy trình tạo sợi visco nơi mà mức độ trùng hợp xenluloza được điều chỉnh theo các nhu cầu của quá trình. Do vậy, các đặc điểm kỹ thuật đối với độ nhớt của nguyên liệu bột giấy thường trong khoảng nhỏ. Mặt khác, các vấn đề trong quá trình sản xuất có thể nảy sinh. Theo sáng chế đã tìm thấy có ưu điểm nếu độ nhớt bột giấy thu được như được xác định trên đây. Các độ nhớt thấp hơn làm giảm các tính chất cơ học của các sản phẩm lyocell. Các độ nhớt cao hơn đặc biệt có thể dẫn tới độ nhớt của chất hấp thu kéo sợi cao hơn và do vậy, quá trình kéo sợi sẽ chậm hơn. Với tốc độ kéo sợi chậm hơn sẽ thu được các hệ số kéo thấp, mà làm thay đổi đáng kể cấu trúc sợi và các đặc tính của nó (Carbohydrate Polymers 2018, 181, 893-901; Structural analysis of loncell-F fibres from birch wood, Shirin Asaadia; Michael Hummel; Patrik Ahvenainen; Marta Gubitovic; Ulf Olsson, Herbert Sixta). Điều này sẽ đòi hỏi các đáp ứng quá trình và sẽ dẫn tới làm giảm khả năng nghiền. Việc sử dụng các bột giấy có các độ nhớt như được xác định ở đây cho phép xử lý trơn tru và tạo ra các sản phẩm có chất lượng cao.

Bột giấy cho phép tạo ra các sợi theo sáng chế tốt hơn là có tỷ lệ C5/xylan với C6/mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3, tốt hơn là trong khoảng từ 25:1 đến 1:2.

Hàm lượng hemixenluloza, độc lập hoặc kết hợp với tỷ lệ nêu trên, có thể là 7% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 10% khối lượng hoặc cao hơn hoặc 13 hoặc 14% khối lượng hoặc cao hơn và theo các phương án lên tới 25% khối lượng hoặc thậm chí bằng 30% khối lượng. Theo các phương án hàm lượng xylan là 5% khối lượng hoặc cao hơn, chẳng hạn 8% khối lượng hoặc cao hơn, và theo các phương án là 10% khối lượng hoặc cao hơn. Theo các phương án, hoặc riêng biệt hoặc kết hợp với các hàm lượng hemixenluloza và/hoặc xylan nêu trên các, hàm lượng mana là 3% khối lượng hoặc cao hơn, chẳng hạn 5% khối lượng hoặc cao hơn. Theo các phương án khác, hàm lượng mana, tốt hơn là kết hợp với hàm lượng xylan cao như được xác định trên đây, có thể là 1% khối lượng hoặc thấp hơn, như 0,2% khối lượng hoặc 0,1% khối lượng hoặc thấp hơn.

Hàm lượng các hemixenluloza trong bột giấy, mà cũng có thể là hỗn hợp của các bột giấy khác nhau (miễn là các yêu cầu cơ bản được thỏa mãn), có thể nằm trong khoảng từ 7% khối lượng lên đến 50% khối lượng, như nằm trong khoảng từ 5 đến 25, được ưu tiên là nằm trong khoảng từ 10 đến 15% khối lượng. Hàm lượng hemixenluloza có thể được điều chỉnh theo các tiến trình đã biết trong các giải pháp kỹ thuật. Hemixenluloza có thể là các hemixenluloza có nguồn gốc từ gỗ mà từ đó bột giấy được tạo ra, tuy nhiên cũng có thể thêm các hemixenluloza riêng biệt tùy thuộc vào các đặc tính sợi mong muốn từ các nguồn khác tới xenluloza độ sạch cao với hàm lượng hemixenluloza ban đầu thấp. Việc thêm các hemixenluloza riêng biệt cũng có thể được sử dụng để điều chỉnh sự cấu thành hàm lượng hemixenluloza, ví dụ điều chỉnh tỷ lệ của hexoza với pentoza. Theo phương án được ưu tiên, riêng biệt hoặc kết hợp bất kỳ với ít nhất một trong số các phương án được mô tả trước đây, hàm lượng xenluloza trong bột giấy nằm trong khoảng từ 95% khối lượng đến 50% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 93% khối lượng đến 60% khối lượng, chẳng hạn nằm trong khoảng từ 85% khối lượng đến 70% khối lượng.

Theo một phương án, bột giấy được dùng để tạo ra các sợi theo sáng chế có thể có hàm lượng xenluloza nằm trong khoảng từ 85 đến 70% khối lượng, hàm lượng xylan là 5% khối lượng hoặc cao hơn và hàm lượng mana là 3, tốt hơn là 5% khối lượng hoặc cao hơn. Một phương án khác là bột giấy có hàm lượng xenluloza nằm trong khoảng từ 85 đến 70% khối lượng, hàm lượng xylan là 8% khối lượng hoặc cao hơn và hàm lượng mana là 1% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,2 hoặc 0,1% khối lượng hoặc thấp hơn.

Các hemixenluloza có trong bột giấy được sử dụng để tạo ra các sợi theo sáng chế có thể có các thành phần thay đổi, cụ thể là liên quan đến hàm lượng pentoza và hexoza. Theo các phương án, hàm lượng pentoza trong bột giấy giàu hemixenluloza sử dụng trong sáng chế cao hơn hàm lượng hexoza. Tốt hơn là sợi theo sáng chế có tỷ lệ C5/xylan với C6/mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3, như nằm trong khoảng từ 75:1 đến 1:2, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25:1 đến 1:2, và theo các phương án là nằm trong khoảng từ 10:1 đến 1:1. Liên quan tới

hàm lượng xylan và/hoặc mana, các phương án nêu trên được mô tả trong mối liên hệ với bột giấy cũng có thể ứng dụng cho sợi theo đúng nghĩa.

Như đã được nêu trước đây, nhiệm vụ và mục đích nêu trên được giải quyết theo sáng chế bởi các sợi lyocell có các đặc tính nêu trên. Các sợi theo sáng chế có, theo các phương án do kết cấu cụ thể, các đặc tính được cải thiện, mà có thể bao gồm tăng khả năng bóc enzym, cải thiện sự phân hủy sinh học, cũng như cải thiện các đặc tính kết sợi và WRV nêu trên. Theo các phương án khác, mà có thể được xem xét kết hợp với tất cả các phương án được nêu ở đây, WRV có thể bị ảnh hưởng bởi độ kết tinh cũng như bởi cấu trúc sợi, cụ thể là lớp lõi xoắn.

Các sợi lyocell tiêu chuẩn hiện được sản xuất thương mại từ các bột gỗ chất lượng cao có hàm lượng xenluloza cao và các hàm lượng không xenluloza thấp như các hemixenluloza. Các sợi lyocell bán sẵn trên thị trường như các sợi TENCEL™ của hãng Lenzing AG, có các đặc tính sợi tuyệt hảo cho các ứng dụng dệt và không dệt.

Một cách ngạc nhiên là, sáng chế có thể tạo ra các sợi có các đặc tính và cấu trúc đồng nhất như đã mô tả ở đây nhờ sử dụng các bột giấy giàu hemixenluloza với hàm lượng hemixenluloza ít nhất là 7% khối lượng. Trái với phần bộc lộ trong giải pháp đã biết nêu trên đây, hàm lượng hemixenluloza cao một cách ngạc nhiên này, dùng cho các sợi lyocell theo sáng chế, dẫn tới tăng độ xoắn cao của lớp lõi của cấu trúc sợi lyocell, trong khi chỉ có ảnh hưởng nhỏ đến các tính chất cơ học của các sợi. Ngoài ra, WRV được tăng cũng như các xu hướng kết sợi. Do đó, sáng chế đạt được các nhiệm vụ như đã nêu ở trên một cách ngạc nhiên trong khi sử dụng nguyên liệu trên cơ sở xenluloza có hàm lượng hemixenluloza cao hơn, khi được so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn.

Như đã nêu trên đây, Zhang và các đồng tác giả (Polym. Engin. Sci. 2007, 47, 702-706) mô tả các sợi có các hàm lượng hemixenluloza cao. Tương tự như vậy, các sợi thổi nóng chảy có các hàm lượng hemixenluloza cao đã được biết đến từ giải pháp đã biết nêu trên đây. Tuy nhiên, trái với các kết quả như được báo cáo trong giải pháp đã biết, sáng chế tạo ra các sợi có các đặc tính hoàn toàn khác như đã nêu ở trên. Một sự giải thích khả thi với phát hiện trái ngược này có thể ở yếu tố là các sợi theo sáng chế là các sợi được tạo ra nhờ sử dụng thiết bị sản xuất quy

mô lớn có sử dụng quá trình kéo sợi lyocell, trong khi các sợi nêu trong giải pháp đã biết hoặc được sản xuất bởi thiết bị trong phòng thí nghiệm không cho phép tạo ra các sợi lyocell với chất lượng thương mại (chẳng hạn như các tỷ lệ kéo, tốc độ sản xuất và xử lý sau không phản ánh các chất lượng ở quy mô lớn) hoặc được sản xuất nhờ sử dụng các kỹ thuật thổi nóng chảy. Do vậy, các sợi, không được sản xuất với việc kéo thích hợp và xử lý sau không thích hợp, có cấu trúc và các đặc tính khác nhau so với các sợi được tạo ra ở quy mô sản xuất ở các độ mảnh phản ánh các ứng dụng trên thị trường.

Các sợi theo sáng chế thường có độ mảnh là 6,7 dtex hoặc thấp hơn, như 2,2 dtex hoặc thấp hơn, như 1,7 dtex, hoặc thậm chí nhỏ hơn, như 1,3 dtex hoặc thậm chí nhỏ hơn, tùy thuộc vào ứng dụng mong muốn. Nếu như sợi được dự tính sử dụng trong các ứng dụng không dệt, độ mảnh là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 1,8 dtex thường là thích hợp trong khi với các ứng dụng dệt các độ mảnh nhỏ hơn như nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,7 dtex là thích hợp. Sáng chế cho phép tạo một cách ngạc nhiên các sợi có các độ mảnh mong muốn trên toàn bộ dải ứng dụng, từ các ứng dụng không dệt đến các ứng dụng dệt. Tuy nhiên, sáng chế cũng bao trùm các sợi có các độ mảnh nhỏ hơn nhiều, với các giới hạn dưới thích hợp cho các độ mảnh là 0,5 dtex hoặc cao hơn, như 0,8 dtex hoặc cao hơn, và theo các phương án bằng 1,3 dtex hoặc cao hơn. Các trị số trên và dưới này như được bọc lộ ở đây xác định các khoảng từ 0,5 đến 9 dtex, và bao gồm tất cả các khoảng khác được tạo ra bằng cách kết hợp một trị số bất kỳ trong số các trị số trên với một trị số bất kỳ trong số các trị số dưới.

Sợi theo sáng chế này có thể được tạo ra nhờ sử dụng công nghệ lyocell có sử dụng dung dịch xenluloza và quá trình kéo sợi có sử dụng bể làm đông kết theo các quá trình lyocell tiêu chuẩn, đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Như đã nêu ở trên, sáng chế tạo ra các sợi mà được sản xuất bởi các phương pháp xử lý quy mô lớn, do điều này tăng cường các đặc tính và cấu trúc được kết hợp với sáng chế.

Tốt hơn là sợi theo sáng chế có độ kết tinh giảm, tốt hơn là 40% hoặc thấp hơn. Tốt hơn nếu sợi theo sáng chế có WRV là 70% hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là bằng 75% hoặc cao hơn. Các khoảng được minh họa của WRV của các sợi theo

sáng chế, cụ thể là kết hợp với các trị số của độ kết tinh được mô tả ở đây, nằm trong khoảng từ 72% đến 90%, chẳng hạn nằm trong khoảng từ 75% đến 85%. Sợi theo sáng chế không có bất cứ mùi sulfuric nào khiến cho các nhược điểm khứu giác của các sợi visco được khắc phục, trong khi các đặc tính như WRV và khả năng làm việc cho phép sử dụng các sợi theo sáng chế như các sợi thay thế visco.

Sợi theo sáng chế, riêng biệt hoặc kết hợp bất kỳ các dấu hiệu nêu trên khi được ưu tiên cho sợi yêu cầu bảo hộ, có độ kết tinh là 40% hoặc thấp hơn, tốt hơn là 39% hoặc thấp hơn. Cụ thể là các sợi sẽ được sử dụng cho các ứng dụng không dệt tốt hơn là có độ kết tinh thấp chẳng hạn nằm trong khoảng từ 39 đến 30%, chẳng hạn nằm trong khoảng từ 38 đến 33%. Tuy nhiên, sáng chế không bị hạn chế bởi các trị số của độ kết tinh lấy làm ví dụ này. Như được giải thích trên đây, so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn, các sợi theo sáng chế có độ kết tinh giảm bằng 40% hoặc thấp hơn.

Sợi theo sáng chế có ở các phương án kiểu phân bố mới các hemixenluloza trên mặt cắt ngang sợi. Trong khi với các sợi lyocell tiêu chuẩn, các hemixenluloza được tập trung bên trong vùng bề mặt của sợi; các sợi theo sáng chế có sự phân bố đều các hemixenluloza trên toàn bộ mặt cắt ngang sợi. Sự phân bố này tăng cường chức năng sợi, do các hemixenluloza làm tăng chẳng hạn các đặc tính kết dính hướng về các chất phụ gia có tốc độ phản ứng hóa học phù hợp. Thêm vào đó, sự phân bố đều các hemixenluloza cũng có thể góp phần làm ổn định cấu trúc mới của các sợi theo sáng chế, bao gồm các lỗ rỗng lớn trong lớp bề mặt và lớp lõi xốp. Cấu trúc mới này tăng cường thoát cũng như duy trì các phân tử khác, như các chất màu và cũng góp phần hướng tới thoái biến nhanh hơn, cụ thể là thoái biến/phân hủy sinh học (enzym).

Các sợi theo sáng chế có thể được sử dụng cho các ứng dụng khác nhau, như sản xuất các vải không dệt, mà còn là các sản phẩm dệt. Các sợi theo sáng chế có thể được sử dụng chỉ dưới dạng sợi của sản phẩm mong muốn hoặc chúng có thể được trộn với các loại các sợi khác. Tỷ lệ trộn có thể phụ thuộc vào việc sử dụng cuối cùng theo mong muốn. Ví dụ, nếu sản phẩm không dệt hoặc dệt có sự kết sợi tăng cường và giữ nước được mong muốn, các sợi theo sáng chế có thể có

lượng cao hơn, so với các sợi theo giải pháp đã biết khác, để đảm bảo các đặc tính mong muốn, trong khi ở các ứng dụng khác lượng tương đối nhỏ hơn của các sợi theo sáng chế có thể là thích hợp. Ở các ứng dụng khác, ví dụ khi cải thiện tập tính thoái biến, hàm lượng các sợi theo sáng chế có thể cao, ví dụ khi trộn lẫn với các sợi lyocell tiêu chuẩn.

Đến chừng mực mà sáng chế kể đến các thông số, như độ kết tinh, độ nhớt đo được theo phương pháp thử nghiệm SCAN v.v., cần hiểu rằng cùng các thông số được xác định như được nêu ở đây, trong phần mô tả chung và/hoặc như được nêu trong các ví dụ dưới đây. Liên quan tới điều này sẽ được hiểu rằng các giá trị và khoảng thông số như được xác định ở đây tương quan với các sợi dùng để chỉ các đặc tính được xác định với các sợi dẫn xuất từ bột giấy và chỉ chứa các chất phụ gia, như các chất hỗ trợ xử lý thường được thêm vào chất phụ gia cũng như các chất phụ gia, như các chất tạo đục (TiO_2 , mà thường được thêm với lượng là 0,75% khối lượng), với lượng tổng cộng lên tới 1% khối lượng (tính theo khối lượng sợi). Các đặc tính cụ thể và đồng nhất như được báo cáo ở đây là các tính chất của các sợi theo đúng nghĩa, và không phải các đặc tính thu được nhờ thêm các chất phụ gia cụ thể và/hoặc xử lý kéo sợi trước (như xử lý cải thiện kết sợi v.v.).

Tuy nhiên, điều rõ ràng với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực là các sợi như được bộc lộ và yêu cầu bảo hộ ở đây có thể gồm các chất phụ gia, như các chất độn vô cơ v.v. với lượng thông thường miễn là sự có mặt của các chất phụ gia này không có ảnh hưởng bất lợi đến chuẩn bị pha tạp và hoạt động kéo sợi. Kiểu các chất phụ gia này cũng như các lượng thêm vào tương ứng là đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Phân tích và sản xuất sợi lyocell

Ba loại sợi khác nhau được tạo ra bằng cách sử dụng 3 loại bột giấy khác nhau có các hàm lượng hemixenluloza khác nhau (bảng 4). Các sợi lyocell đã được tạo ra theo giải pháp nêu trong WO93/19230 bao gồm việc hòa tan các bột

giấy trong NMMO và kéo chúng qua một khe hở không khí vào trong bể làm đông kết để chứa các sợi có độ mảnh nằm trong khoảng từ 1,3 dtex đến 2,2 dtex, không có và có chất tạo đục (0,75% TiO_2).

Bảng 1: Hàm lượng đường của các bột giấy khác nhau để sản xuất sợi lyocell

đường [%ATS]	bột giấy đối chứng	bột giấy bán giàu 1	bột giấy bán giàu 2
Glucan	95,5	82,2	82,3
Xylan	2,3	8,3	14
Mana	0,2	5,7	<0,2
Arabinan	<0,1	0,3	<0,1
Rhaman	<0,1	<0,1	<0,1
Galactan	<0,1	0,2	<0,1

Các đặc tính của sợi của các sợi lyocell đã được tạo ra đã được phân tích. Các kết quả này được tóm tắt trong bảng 2. Sợi 1 đã được tạo ra từ bột giấy bán giàu 1 và sợi 2 đã được tạo ra từ bột giấy bán giàu 2. Các sợi lyocell tiêu chuẩn (CLY) đã được tạo ra từ bột giấy đối chứng lyocell tiêu chuẩn. Độ sáng bóng thể hiện sợi dệt không có chất tạo đục, trong khi các sợi mờ chứa chất tạo đục đã được nhận diện trên đây.

Bảng 2: Các đặc tính của sợi (khả năng làm việc xác định được theo các tiêu chuẩn của BISFA ((Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles (International Bureau for Standardization of Man-made Fibres)))

Loại sợi	Độ mảnh [dtex]	Khả năng làm việc [cN/tex*%]	FFk [cN/tex]	FDk [%]
sợi 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng 1	1,33	410	31	13,2
CLY 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	1,28	491	35,7	13,8
sợi 1,7dtex/38mm, độ sáng bóng 1	1,69	380	30,4	12,5
CLY 1,7dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	1,65	571	38,6	14,8
sợi 2,2dtex/38mm, độ sáng bóng 1	2,12	339	28,2	12,1
CLY 2,2dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	2,14	559	41,7	13,4
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 1	1,67	333	28,7	11,6
CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn	1,71	384	32,1	11,9
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 2	1,72	315	27,6	11,4
CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn (bột giấy 2)	1,75	386	30,6	12,6

Các kết quả này biểu thị rằng các sợi theo sáng chế có thể được tạo ra đáp ứng được các tiêu chuẩn thương mại về độ mảnh của sợi, đồng thời vẫn đảm bảo các đặc tính cơ học, cụ thể là khả năng làm việc, khiến cho các sợi này thích hợp để thay thế cho các sợi visco.

Ví dụ 2

Đo độ kết tinh

Độ kết tinh của các sợi theo Ví dụ 1 được đo nhờ sử dụng phương pháp FT/IR (Fourrier Transformation InfraRed) trên quang phổ kế Bruker Multi RAM FT-Raman với laser Nd-Yag có bước sóng 1064nm và cường độ 500 mW. Các sợi được ép thành các hạt cho bề mặt trơn. Việc xác định gấp bốn lần với độ phân giải phổ 4 cm^{-1} với 100 tia quét một cách tương ứng. Việc đánh giá kết quả đo được thực hiện nhờ sử dụng phương pháp hóa trắc học (hiệu chỉnh với dữ liệu WAXS). Có thể thấy rằng độ kết tinh của các sợi theo sáng chế (sợi 1 và 2) giảm 16% và 15% một cách tương ứng so với các sợi CLY tiêu chuẩn.

Bảng 3: Độ kết tinh của các sợi lyocell khác nhau

Loại sợi	Độ kết tinh [%]
CLY 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	44
sợi visco 1,3dtex/40mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	29
sợi 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng 1	37
CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn	47
sợi visco 1,7dtex/40mm, độ mờ tiêu chuẩn	34
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 1	40
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 2	39

Ví dụ 3

Xác định WRV (theo DIN 53814 (1974))

Để xác định trị số ngậm nước, lượng xác định của các sợi khô được đưa vào trong các ống ly tâm chuyên dụng (có đầu ra dùng cho nước). Các sợi được để trương nở trong nước chưa được iôn hóa trong thời gian 5 phút. Sau đó chúng được quay ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút trong thời gian 15 phút, rồi sau đó

xenluloza ẩm được cân trực tiếp. Xenluloza ẩm được sấy khô trong thời gian 4 giờ ở nhiệt độ 105°C, sau đó khối lượng khô được xác định. WRV được tính toán nhờ sử dụng công thức dưới đây:

$$WRV[\%] = \frac{(m_f - m_t)}{m_t \cdot 100} \quad (m_f = \text{khối lượng ẩm}, m_t = \text{khối lượng khô})$$

Trị số ngậm nước (WRV) là trị số đo được mà chỉ thị cách mà nước của mẫu thấm hơi ẩm được giữ lại sau khi ly tâm. Trị số ngậm nước được biểu thị dưới dạng phần trăm so với khối lượng khô của mẫu.

Trong bảng 4, các trị số ngậm nước của các sợi theo sáng chế (sợi 1 và 2) so với các sợi viện dẫn được liệt kê và sự tăng WRV lần lượt là 19% và 26% so với các sợi CLY tiêu chuẩn có thể được nhận thấy.

Bảng 4: WRV của các sợi lyocell khác nhau

Loại sợi	WRV [%]
CLY 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	69,6
sợi visco 1,3dtex/40mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	89,9
sợi 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng 1	82,8
CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn	65,3
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 1	82,5
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 2	78,0

Các kết quả này chứng tỏ rằng các sợi theo sáng chế có WRV làm cho các sợi này thích hợp làm các sợi thay thế visco.

Ví dụ 4

Xu hướng kết sợi

Trong bảng 5, CSF (được phân tích theo Tiêu chuẩn TAPPI T227 om-94) các trị số của các loại sợi khác nhau được so sánh. Các trị số CSF sau khi trộn 8 phút được thể hiện.

Các trị số CSF biểu thị xu hướng kết sợi tăng đáng kể của các sợi theo sáng chế.

Bảng 5: So sánh các trị số CSF của các sợi khác nhau sau khi trộn trong thời gian 8 phút

loại sợi	CSF [ml]
CLY 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng tiêu chuẩn	405
sợi 1,3dtex/38mm, độ sáng bóng 1	276
CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn	285
sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 1	115

Các kết quả biểu thị xu hướng kết sợi cao hơn đối với các sợi theo sáng chế, khi so sánh với các sợi lyocell tiêu chuẩn.

Ví dụ 5

So sánh động lực học kết sợi

Ba loại sợi khác nhau được so sánh:

Các sợi lyocell tiêu chuẩn 1,7 dtex/4mm có sẵn trên thị trường như các sợi TENCEL™ từ Lenzing AG (“lyocell tiêu chuẩn”).

Các sợi lyocell được xử lý hóa học sơ bộ (“kết sợi hóa học lyocell”) được tạo ra như đã được mô tả trong AT 515693. Xơ sợi có các độ mảnh đơn bằng 1,7 dtex được tẩm axit sulfuric pha loãng ở nhiệt độ phòng với tỷ lệ chất lỏng 1:10 và sau đó được ép đến độ ẩm xấp xỉ 200%. Việc xử lý sau xơ sợi trong nồi hơi trong thời gian khoảng 10 phút cho phép cấp hơi nước dưới áp suất. Chùm sợi được rửa sạch axit, hoàn thiện mềm được thực hiện và các sợi được sấy khô. Xơ sợi đã sấy khô được cắt thành các sợi cắt ngắn có chiều dài 4mm sau đó kết thúc với các sợi “kết sợi hóa học lyocell” 1,7 dtex/4mm.

Các sợi lyocell theo sáng chế được tạo ra từ bột giấy giàu hemixenluloza 1 từ ví dụ 1 có hàm lượng hemixenluloza >10% (xylan, mana, arabinan, v.v.), có độ mềm sau khi xử lý kéo sợi sơ bộ các sợi 1,7 dtex/4mm.

Ba loại sợi khác nhau được tinh chế trong máy tính chế dạng tằm Andritz Laboratory plant 12-1C (NFB, S01-218238) ở nồng độ ban đầu bằng 6 g/l, tốc độ quay 1400 vòng/phút và lưu lượng 172 l/phút. Khe hở được cố định bằng 1mm.

Các kết quả tinh luyện được minh họa trên Fig.1. Có thể thấy rằng các sợi lyocell theo sáng chế có tăng kết sợi lyocell và các sợi kết sợi hóa học lyocell ở tỷ

lệ cao hơn đáng kể so với sợi lyocell tiêu chuẩn, nghĩa là giảm thời gian và năng lượng. Tuy nhiên, sợi tăng kết sợi lyocell biểu thị việc tăng kết sợi nhỏ hơn.

Ví dụ 6

So sánh nhuộm huỳnh quang

Các sợi theo Ví dụ 1 sợi độ sáng bóng 1 (1,3dtex/38mm), sợi CLY độ sáng bóng tiêu chuẩn (1,3dtex/38mm) cũng như các sợi visco (1,3dtex/38mm) tiêu chuẩn độ sáng bóng tiêu chuẩn được nhuộm Uvitex BHT theo phương pháp của Abu-Rous (J.Appl. Polym.Sci., 2007, 106, 2083-2091). Các sợi thu được được đánh giá sau các khoảng thời gian nhúng trong dung dịch nhuộm khác nhau, ở các khoảng thời gian từ 5 phút đến 24 giờ. Do kích thước lớn của các phân tử nhuộm độ xuyên thấu bị hạn chế ở các vùng có các thể tích lỗ rỗng lớn hơn.

Các kết luận có thể được rút ra từ mức thấm nhuộm đối với kết cấu lỗ rỗng của mặt cắt ngang sợi. Cường độ màu cho thấy các biểu thị về số lượng các lỗ rỗng và lỗ trống, kích thước của chúng và sự liên kết hóa học của các phân tử nhuộm với bề mặt trong của các lỗ rỗng sợi. Sự liên kết hóa học về cơ bản đóng góp cho các vùng hemixenluloza và chưa kết tinh. Một cách ngạc nhiên, các sợi theo sáng chế biểu thị sự nhuộm nhanh và hoàn toàn toàn bộ mặt cắt ngang sợi như được thể hiện trên Fig.2. Sợi dễ thấm hơn biểu thị tăng khả năng tiếp cận do kích thước lỗ rỗng lớn hơn và số lượng nhiều hơn trong số các sợi mới, độ kết tinh thấp như được thể hiện ở Ví dụ 2 và hàm lượng hemixenluloza cao hơn trên toàn bộ mặt cắt ngang sợi như được thể hiện trong Ví dụ 7. Các sợi visco biểu thị sự hút của chất nhuộm lên tới 3 giờ, sau đó không còn thấy sự hút của chất nhuộm.

Đồng thời, sự hút của chất nhuộm bị hạn chế ở các vùng ngoài của sợi viscose. Các sợi lyocell tiêu chuẩn có đặc tính tương tự, mặc dù việc nhuộm được thực hiện hơi nhanh hơn và mạnh hơn, so với các sợi visco. Tuy nhiên, việc nhuộm bị hạn chế ở lớp sợi ở giữa và ở vỏ ngoài mà không nhuộm lớp lõi dày đặc và lèn chặt của các sợi lyocell tiêu chuẩn. Các kết quả cũng được tóm tắt trong bảng 6 và Fig.2.

Bảng 6: So sánh thời gian và phạm vi nhuộm

Đặc tính	Độ sáng bóng tiêu chuẩn Viscose	Độ sáng bóng tiêu chuẩn CLY	Sợi 1
Tốc độ nhuộm	Chậm	Trung bình	Nhanh
Phạm vi nhuộm	Chỉ các vùng ngoài	Lớp ở giữa và vỏ ngoài	Toàn bộ mặt cắt ngang
Cường độ màu	Yếu	Mạnh	Mạnh

Ví dụ 7

Bóc lớp bằng enzym

Các sợi lyocell theo sáng chế được thử nghiệm bóc lớp bằng enzym theo Sjoberg và các đồng tác giả (Biomacromolecules 2005, 6, 3146-3151). Sợi viscose có hàm lượng xylan cao bằng 7,5% được chọn để so sánh với bài báo của Schild và các đồng tác giả (Xenluloza 2014, 21, 3031 -3039). Thử nghiệm cho phép tạo ra dữ liệu liên quan tới sự phân bố hemixenluloza trên mặt cắt ngang của các sợi, cụ thể là xylan (theo xác định HPLC) bao gồm thông tin liên quan tới các mật độ khác nhau và các cấu trúc của các lớp (như các lớp dày đặc hơn có sự đáp ứng nhỏ hơn cũng như các lớp có các kích thước lỗ rỗng nhỏ hơn).

Các sợi lyocell tiêu chuẩn (độ sáng 1,3dtex/38mm) cũng như các sợi visco giàu xylan (độ sáng 1,3 dtex/ 40 mm) biểu thị tỷ lệ bóc chậm (xem Fig.4). Hiệu quả này thậm chí còn được nhấn mạnh hơn cho các thời gian bóc lâu do các lõi đặc hơn. Đồng thời, sự giải phóng xylan được xác định tương ứng với các sợi có hàm lượng hemixenluloza cao ở bề mặt sợi và nồng độ tinh giảm về phía lõi (xem Fig.3). Trái với điều này, các sợi theo sáng chế có đặc tính bóc tương ứng với cấu trúc sợi với sự phân bố đều hàm lượng hemixenluloza trên toàn bộ mặt cắt ngang.

Thêm vào đó, sự bóc nhanh hơn nhiều. Điều này thậm chí ngạc nhiên hơn và hoàn toàn mới do hiện tượng này không thể thu được với các sợi visco giàu xylan. Do tỷ lệ bóc nhanh hơn, có thể thực hiện là các sợi mới có lõi rỗng hơn và các lớp bề mặt có các lỗ tăng kích thước và số lượng và sự phân bố đồng nhất xylan trên toàn bộ mặt cắt ngang sợi.

Ví dụ 8

Phân hủy trong đất đá

Ba loại sợi khác nhau được sử dụng để thử nghiệm đặc tính phân hủy khác nhau - sợi 1,7dtex/38mm, độ mờ 1, CLY 1,7dtex/38mm, độ mờ tiêu chuẩn và sợi visco 1,7dtex/40mm, độ mờ tiêu chuẩn.

Các sợi sau đó được chuyển đổi thành 50 gsm các sản phẩm lau chùi nhờ sử dụng công nghệ bện kéo sợi.

Sự phân hủy được đánh giá về mặt chất lượng trong quá trình 8 tuần (thử nghiệm thường kéo dài 12 tuần, nhưng sau khi chất liệu đã phân hủy hoàn toàn sau 8 tuần, thử nghiệm được dừng lại) tạo thành phân trộn, mô phỏng các điều kiện tạo thành phân trộn trong công nghiệp.

Các chất liệu thử nghiệm được đặt trong các khung trượt, trộn lẫn với phế thải sinh học và ủ phân trong thùng tạo phân trộn 200 lít.

Thử nghiệm được coi là hợp pháp nếu nhiệt độ lớn nhất trong quá trình tạo thành phân trộn (các yêu cầu thành phần trong công nghiệp) cao hơn 60°C và thấp hơn 75°C. Hơn nữa, nhiệt độ hằng ngày sẽ cao hơn 60°C trong 1 tuần lễ và cao hơn 40°C trong ít nhất là 4 tuần liên tiếp.

Các yêu cầu được thực hiện đáng kể. Sau khi khởi đầu nhiệt độ được tăng hầu như vẫn ngay khi cao hơn 60°C và được ở đó thấp hơn 75°C, ngoại trừ ngắn hơn sau 5 ngày với trị số lớn nhất bằng 780°C. Tuy nhiên, tác động trung gian được thực hiện khi nhiệt độ vượt quá giới hạn và các nhiệt độ nhỏ hơn được thiết lập. Nhiệt độ được duy trì cao hơn 60°C trong ít nhất là 1 tuần lễ. Sau 1,1 tuần tạo phân trộn, thùng được đặt trong phòng áp ở nhiệt độ 45°C để đảm bảo nhiệt độ cao hơn 40°C. Các nhiệt độ cao trong quá trình tạo thành phân trộn về cơ bản là do xoay lượng chứa của thùng, trong quá trình này các kênh dẫn không khí và kết tụ nấm bị phá vỡ và độ ẩm, hệ vi sinh và nền được phân bố đều. Theo đúng nghĩa các điều kiện tạo phân trộn tối ưu được tái thiết lập, dẫn đến hoạt tính cao hơn và nhiệt độ tăng. Nhiệt độ được duy trì cao hơn 40°C trong 4 tuần liên tiếp.

Hỗn hợp trong thùng được đảo đều bằng tay trong quá trình mà sự phân hủy của các sản phẩm thử nghiệm được giám sát bằng mắt. Việc biểu thị quan sát được tiến triển phân hủy các chất liệu thử nghiệm trong các khung trượt trong quá trình tạo thành phân trộn được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.5 tới Fig.7. Tổng

quan của các quan sát bằng mắt thực hiện trong quá trình thử nghiệm được nêu trong bảng 7.

Có thể dễ dàng thấy từ các hình vẽ là sợi 1 theo sáng chế phân hủy nhanh hơn nhiều so với sợi lyocell tiêu chuẩn. Sự phân hủy sau 4 tuần được so sánh với mẫu thử nghiệm viscose - sau 2 tuần các lỗ lớn có thể được nhận thấy ở mẫu sợi 1, trong khi mẫu sợi viscose chỉ biểu thị sự kéo đứt nhỏ hơn và các lỗ và mẫu sợi lyocell vẫn nguyên vẹn.

Bảng 7: Tổng quan các quan sát bằng mắt trong quá trình thử nghiệm

Sản phẩm thử nghiệm	1 tuần	2 tuần	3 tuần	4 tuần	6 tuần	8 tuần
sợi 1	Nguyên vẹn - màu nâu	Các lỗ lớn - màu nâu	Biên chất liệu thử nghiệm vẫn có - màu nâu	Một vài chi tiết nhỏ vẫn có - màu nâu sẫm	Tất cả các khung trượt hoàn toàn rỗng.	Thử nghiệm được dừng lại.
viscose	Nguyên vẹn - màu nâu	Sự kéo đứt nhỏ hơn và các lỗ - màu nâu - nấm phát triển	Biên nhỏ của chất liệu thử nghiệm vẫn có - màu nâu	Một vài chi tiết nhỏ vẫn có - màu nâu sẫm	Tất cả các khung trượt hoàn toàn rỗng	Thử nghiệm được dừng lại
lyocell	Nguyên vẹn - màu nâu	Về cơ bản nguyên vẹn - màu nâu	Kéo đứt và các lỗ - màu nâu	Một vài chi tiết nhỏ vẫn có - màu nâu sẫm	Tất cả các khung trượt hoàn toàn rỗng	Thử nghiệm được dừng lại

Yêu cầu bảo hộ

1. Sợi lyocell có trị số ngậm nước (WRV) ít nhất là 70% và độ kết tinh là 40% hoặc thấp hơn, trong đó sợi lyocell được sản xuất từ bột giấy bao gồm hemixenluloza, và hemixenluloza có tỷ lệ giữa hemixeluloza xylan và hemixenluloza mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3
2. Sợi lyocell theo điểm 1, trong đó sợi này có độ mảnh là 6,7 dtex hoặc thấp hơn, tốt hơn là 2,2 dtex hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 1,3 dtex hoặc thấp hơn.
3. Sợi lyocell theo điểm 1 hoặc 2, trong đó sợi này được sản xuất từ bột giấy có hàm lượng hemixenluloza nằm trong khoảng từ 7% khối lượng đến 25% khối lượng.
4. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hemixenluloza có tỷ lệ giữa hemixeluloza xylan và hemixenluloza mana nằm trong khoảng từ 25:1 đến 1:2.
5. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sợi này có lớp lõi xốp và kích thước lỗ rỗng của lớp bề mặt lớn hơn 5mm.
6. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bột giấy được dùng để tạo ra sợi có độ nhớt nằm trong khoảng từ 300 đến 440 ml/g.
7. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, có độ kết tinh là 35% hoặc thấp hơn.
8. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, có hàm lượng xylan là 6% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 8% khối lượng hoặc cao hơn và tốt hơn nữa là 12% khối lượng hoặc cao hơn.

9. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó sợi này có hàm lượng mana là 1% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,2% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,1% khối lượng hoặc thấp hơn.

10. Sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó sợi này có hàm lượng mana là 3% khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 5% khối lượng hoặc cao hơn.

11. Phương pháp sản xuất sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên bao gồm các bước sau:

- a) tạo ra dung dịch kéo sợi chứa 10 tới 20% khối lượng xenluloza có hàm lượng hemixenluloza là 7% khối lượng hoặc cao hơn,
- b) ép đùn dung dịch kéo sợi qua các đầu phun ép đùn để tạo ra các tơ đơn,
- c) làm đông tụ ban đầu các tơ đơn này nhờ bể kéo sợi chứa dung dịch làm đông tụ có nồng độ của amin oxit bậc ba là 20% hoặc thấp hơn;
- d) rửa các tơ đơn này; và
- e) xử lý sau (tức là rửa, cắt ngắn, làm khô) để thu được các tơ đơn ướt hoặc khô hoặc chùm xơ/các sợi cắt ngắn hoặc các sản phẩm xenluloza khác.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó hemixenluloza có tỷ lệ giữa hemixeluloza xylan và hemixenluloza mana nằm trong khoảng từ 125:1 đến 1:3, như nằm trong khoảng từ 25:1 đến 1:2.

13. Sản phẩm chứa sợi lyocell theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, hoặc sợi được sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 tới 12.

14. Sản phẩm theo điểm 13, trong đó sản phẩm này được chọn trong số các vải không dệt và các sản phẩm dệt.

15. Sản phẩm theo điểm 13 hoặc 14, trong đó sản phẩm này được chọn trong số các sản phẩm giấy lụa và các sản phẩm lau chùi.

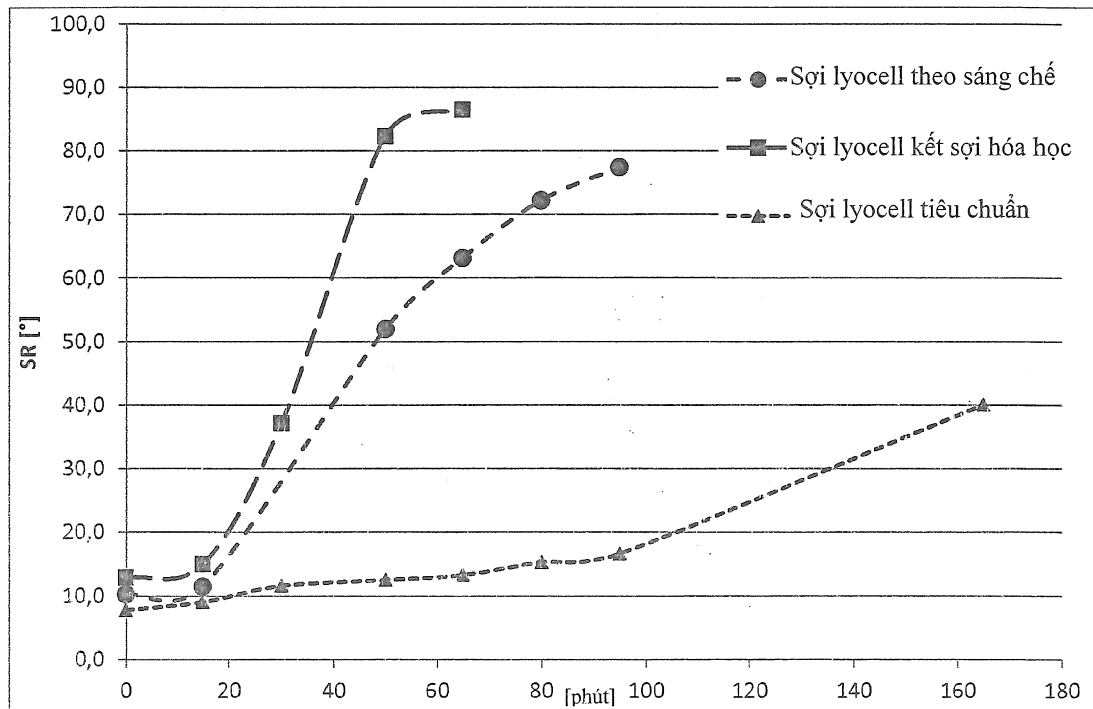


Fig.1: Các động lực học kết sợi của ba loại sợi.

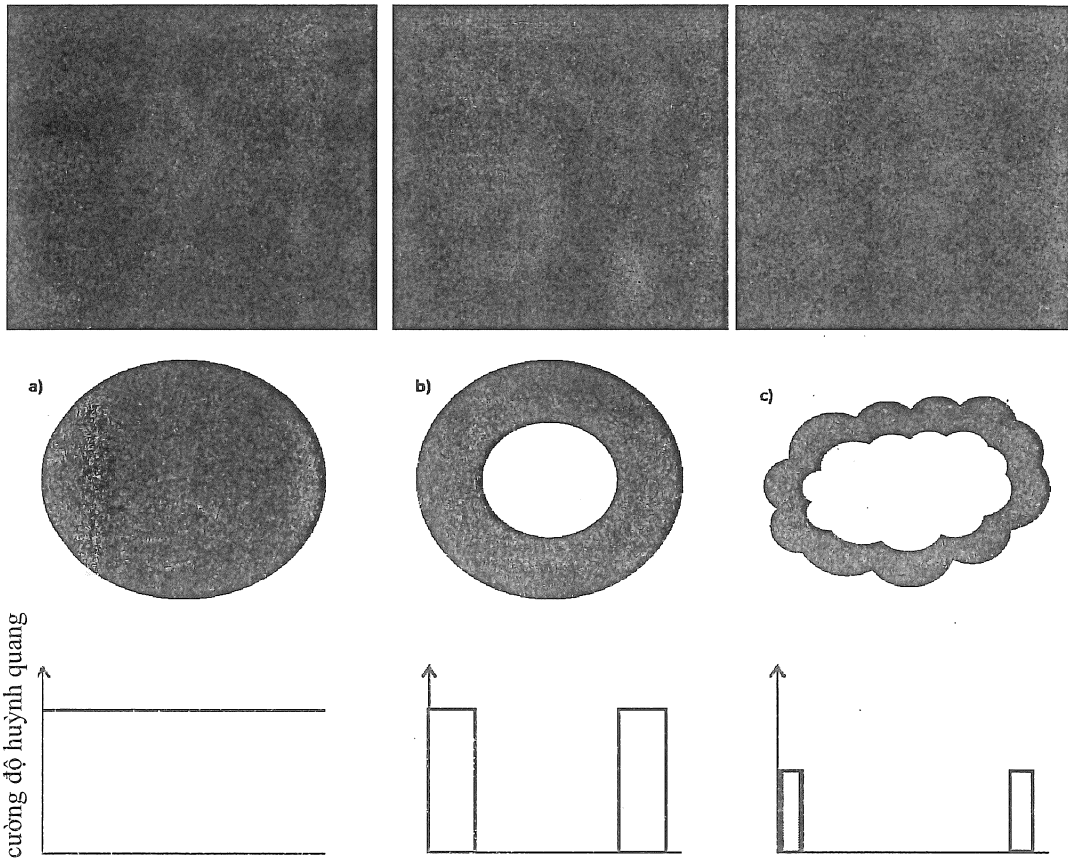


Fig.2: Các sợi sau khi nhuộm huỳnh quang ở sự hút chất nhuộm lớn nhất a) sợi theo sáng chế b) sợi lyocell tiêu chuẩn c) sợi viscose tiêu chuẩn và hình vẽ dạng sơ đồ của cường độ huỳnh quang của loại các sợi thử nghiệm

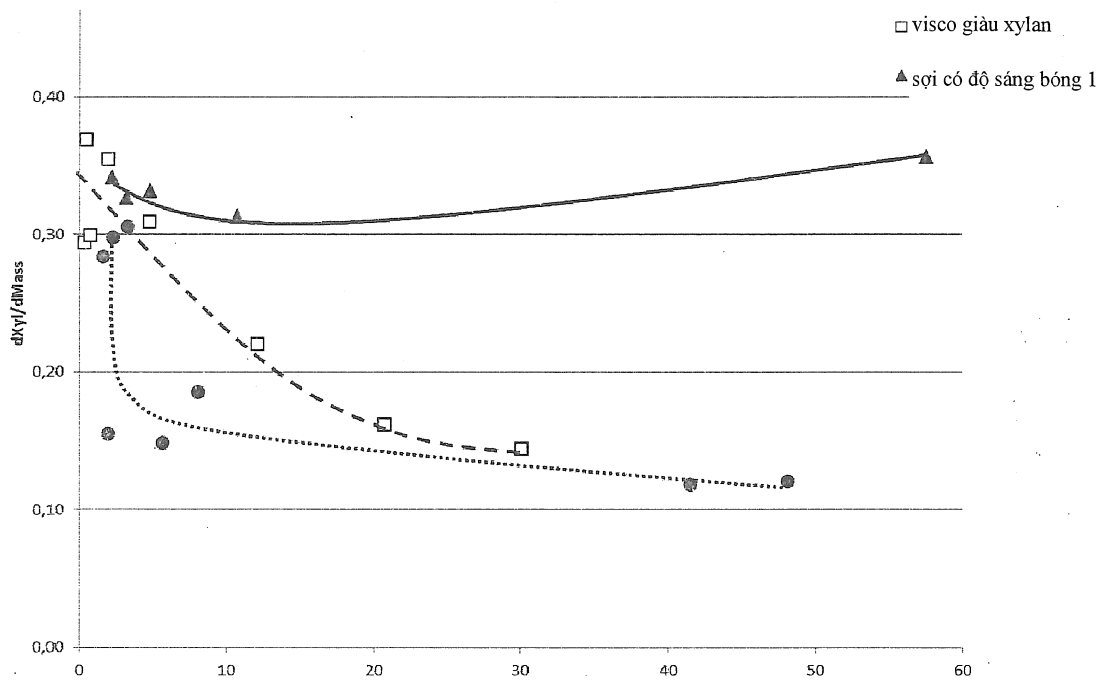


Fig.3: Nồng độ trên mặt cắt ngang sợi của sợi lyocell kiểu mới có độ xốp cao so với sợi lyocell tiêu chuẩn và sợi viscose giàu xylan.

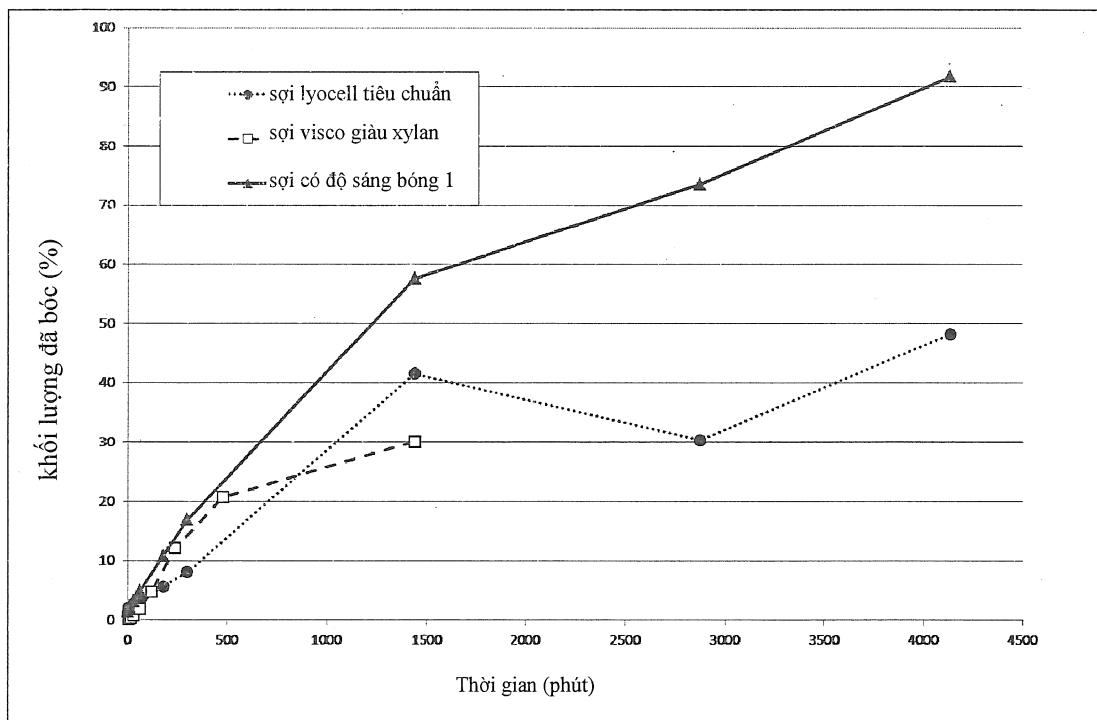


Fig.4: Tốc độ bóc lớp bằng enzym cho sợi lyocell kiểu mới có độ xốp cao so với sợi lyocell tiêu chuẩn và sợi viscose giàu xylan.

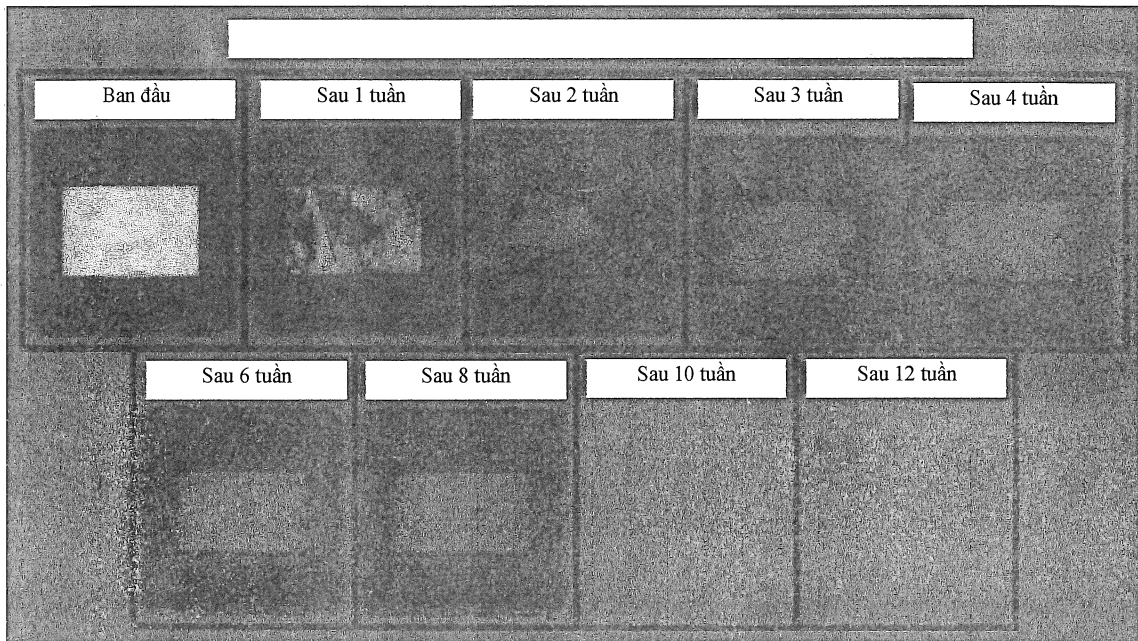


Fig.5: Biểu thị quan sát được của tiến trình phân hủy chất liệu thử nghiệm 100% sợi 1 mờ đục trong các khung trượt trong quá trình tạo thành phân trộn.

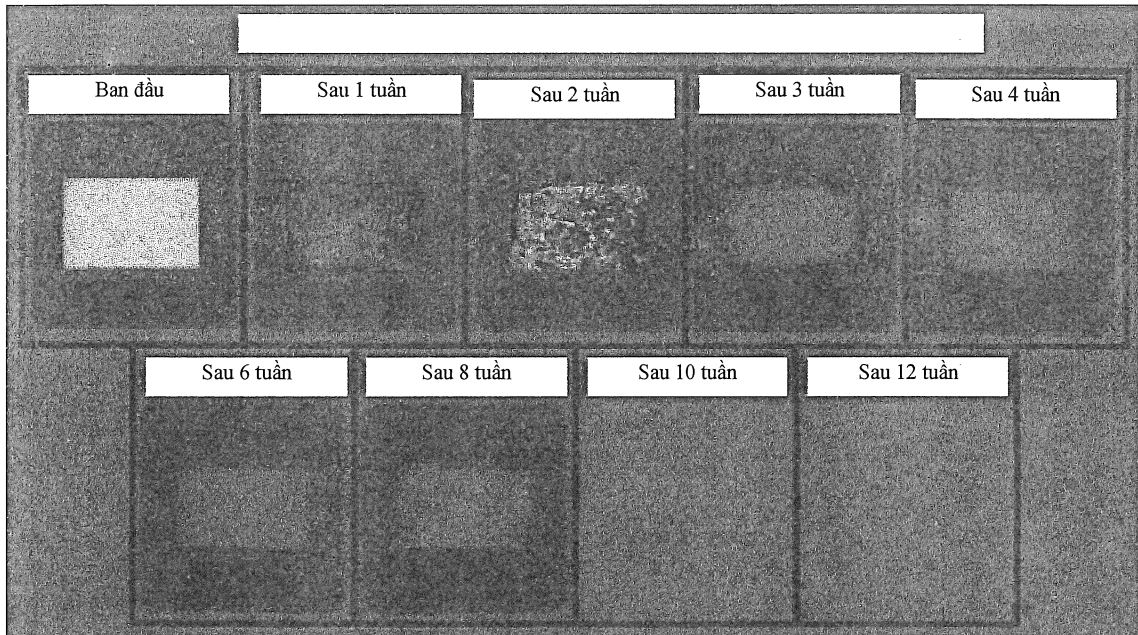


Fig.6: Biểu thị quan sát được của tiến trình phân hủy chất liệu thử nghiệm 100% sợi viscose mờ đục trong các khung trượt trong quá trình tạo thành phân trộn.

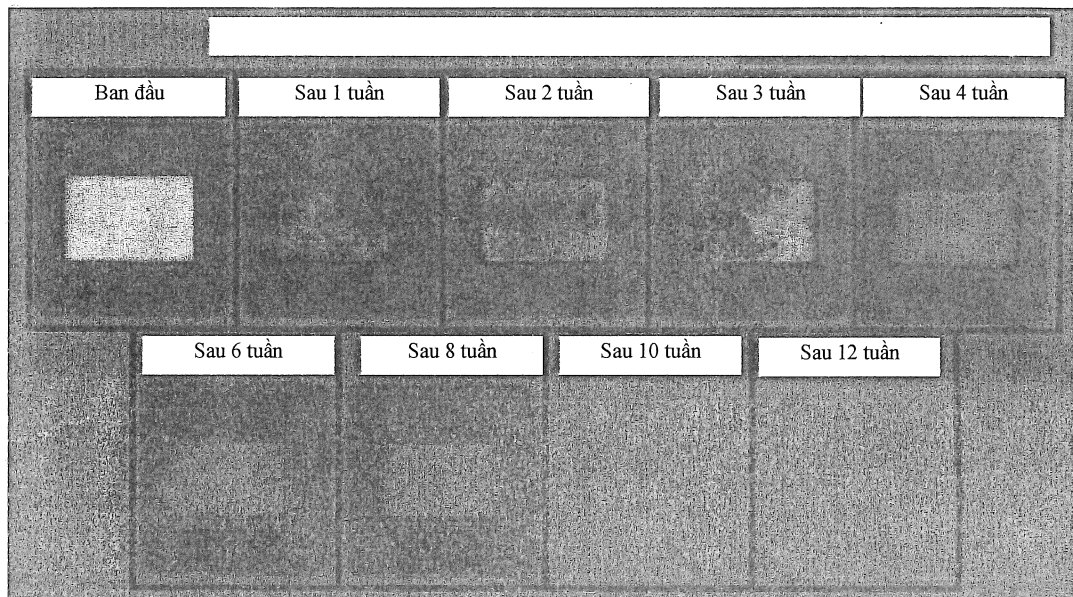


Fig.7: Biểu thị quan sát được của tiến trình phân hủy chất liệu thử nghiệm 100% sợi lyocell tiêu chuẩn mờ đục trong các khung trượt trong quá trình tạo thành phân trộn.