

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR DIE HERSTELLUNG VON HWM-FASERN

E. TREIBER

*Aus dem Zentrallaboratorium der schwedischen Zellstoffindustrie in
Stockholm, Schweden*

EINLEITUNG

Die Entwicklung der Modalfasern, d.h. der verschiedenen Typen von Hochnassmodulfasern, ist von zwei Bestrebungen gelenkt, nämlich Erhöhung der Faserfestigkeit bei gleichzeitiger Erzielung einer befriedigenden Dimensionsstabilität. Der Wunsch nach höherer Faserfestigkeit wird u.a. auch durch den Einsatz sehr rasch laufender Textilmaschinen wachgerufen, weshalb der Trend in der Festigkeitsentwicklung bei den meisten jener künstlichen Fasern, die z.Zt. eine Festigkeit unterhalb $3\frac{1}{2}$ bis 4 g/den. aufweisen, in diese Richtung geht. Durch die Erhöhung des Nassmoduls und damit der Dimensionsstabilität werden der Viskosestapelfaser neue Absatzgebiete eröffnet und es bleiben bestehende Einsatzsektoren erhalten. Entscheidend für eine günstige Produktionsentwicklung dieser neuen Fasern ist eine entsprechende und anhaltende Nachfrage von Seiten der Textilindustrie. Diese Nachfrage ist, wie bekannt, viel zögernder und langsamer in Europa in Gang gekommen, als z.B. in den Vereinigten Staaten. Die Nachfrage wird im wesentlichen vom Preis der Faser bestimmt und die Faser muss sich auf den meisten Einsatzgebieten preislich sowohl gegen die normale Viskosespinnfaser wie auch gegen die Baumwolle behaupten können. Die an sich niederen Zellwolle- und Baumwollpreise geben den neuen Fasern keinen grossen Spielraum, in welchem sich die merklich höheren Produktionskosten unterbringen lassen. Daher muss allen Fragen nach einer billigeren Herstellung—d.h. billigeres resp. rationelleres Verfahren sowie billigere Rohstoffe—ein ganz besonderes Interesse zukommen.

Die zwei bezw. drei Grundverfahren¹, die zu den verschiedenen Typen von Hochnassmodulfasern führen, brauchen hier nicht näher besprochen zu werden und es ist auch bekannt, dass die Entwicklung stark auf eine Verbilligung des Herstellungsprozesses, in erster Linie auf eine Erhöhung der Spinngeschwindigkeit, abgestimmt ist. Dabei dürfen natürlich die wertvollen Eigenschaften der Modalfasern nicht verlorengehen, sondern der Charakter eines wirklich neuen und wertvollen Textilmaterials muss aufrechterhalten bleiben. Dass diese neuen Fasern nicht als eine teilweise und begrenzte Verbesserung unserer Normaltypen, wie z.B. der hochfesten Zellwolle, aufzufassen sind, zeigen die vielen markanten Änderungen in den verschiedenen textilen Eigenschaften, wie z.B. in der Kraft-Dehnungskurve, im Quellwert usw.

Wir haben kürzlich an einer grösseren Anzahl handelsüblicher HWM-

Fasern die Volumenquellung in Wasser mikroskopisch ausgemessen² und Werte zwischen 45 und 55 Prozent erhalten. Für alle übrigen Viskosefasern, mit Ausnahme quervernetzter, wurden viel höhere Werte, nämlich 70 bis 100 Prozent, gemessen. Wird die Längenschrumpfung in 5 prozentiger Lauge

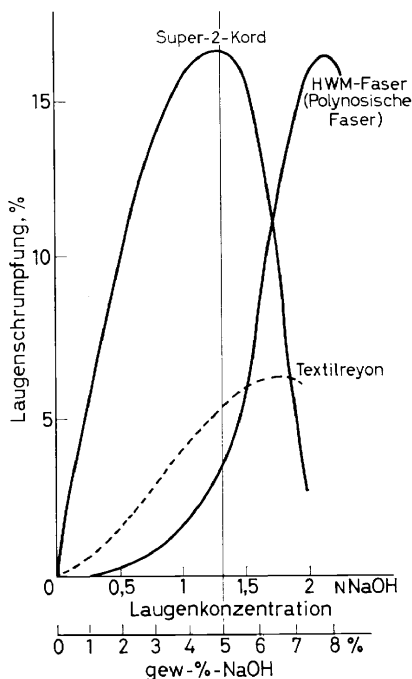


Abbildung 1. Laugenschrumpfung verschiedener Viskosefasern in Natronlauge steigender Konzentration bei Zimmertemperatur nach *Mitsuishi*³.

untersucht (*Abbildung 1*), so zeigen sich deutliche Unterschiede gegenüber hochfesten Fasern vom Superkordtyp. Dies darf mit ausgeprägten Unterschieden in der *lateral-order*-Verteilung erklärt werden.

WAHL DES ZELLSTOFFS

Sowohl im Zusammenhang mit bekanntgegebenen Herstellungsvorschriften derartiger Fasern¹ als auch in wissenschaftlichen Untersuchungen wird von verschiedenen Seiten klar hervorgehoben, dass Zellstoffen höheren Veredelungsgrades als Rohstoff unbedingt der Vorzug zu geben ist⁴.

Eingedenk der vorhin skizzierten Bedeutung der Gesteungskosten ist die Frage nach dem geeigneten Zellstoff sehr wichtig, wobei neben dem Einkaufspreis die erzielbare Reyonausbeute, die Leichtigkeit der Verarbeitung und die Güte des Endproduktes massgebend sind.

Es ist ferner bekannt, dass neben sehr hoch veredelten Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffen auch Laubholzsulfitzellstoffe mit relativ geringer Veredelung zur Herstellung verwendet werden und dass widersprechende Anschauungen darüber existieren, welche Mindestforderungen eigentlich an den Zellstoff

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR HWM-FASERN

zu stellen sind⁵. Aus *Abbildung 2* dürfte hervorgehen, dass bei konstant gehaltenen Spinnbedingungen mit steigendem Veredelungsgrad höhere Festigkeiten bei gegebener Bruchdehnung erhalten werden, dass jedoch andererseits ein sehr hoch veredelter und teurer Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff keineswegs besser abschneidet als ein billigerer, extrem reiner, hochviskoser Nadelholz-Spezialsulfitzellstoff mit vergleichsweise geringerem Veredelungsgrad.

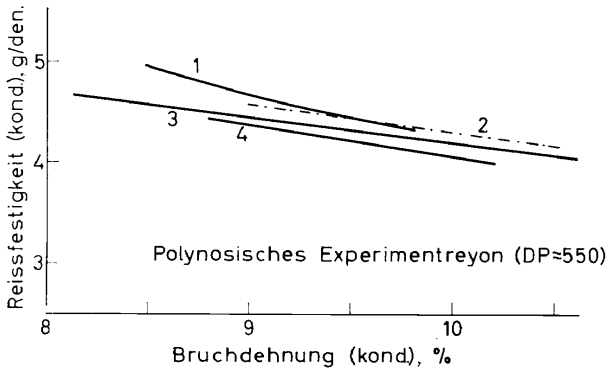


Abbildung 2. Änderung der Reissfestigkeit von verschiedenen verstreckten Polynosischen Versuchsfäden in Abhängigkeit vom eingesetzten Zellstoff bei im übrigen konstantgehaltenen Herstellungsbedingungen. [(1) skand. hochvisk. Fichtensulfit-KFZ (Modostar) $R_{18} = 94,5\%$. (2) vorhydr. Laubholzsulfat-KFZ für Polynosic $R_{18} = 98,7\%$. (3) skand. hochvisk. Fichtensulfit-KFZ, $R_{18} = 94,5\%$. (4) skand. hochvisk, Fichtensulfit-KFZ $R_{18} = 92,5\%$].

Unsere schwedische Zellstoffindustrie verfügt über viele ähnliche Beispiele, die weiteren Antrieb zur Weiterentwicklung geeigneter Spezialsulfitzellstoffe gegeben haben. Die Vorteile solcher Zellstoffe liegen auf der Hand: leichte Verarbeitbarkeit, selbst bei Aufrechterhaltung sehr hoher DP-Werte im Xanthat für das Spinnen von Toramomentypen, niederer Preis, da die Zellstoffe mit höherer Ausbeute anfallen, sowie niederer resistenter Pentosan- und Restligningehalt, verglichen mit vielen Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffen.

Wir haben daher das Laugenlöslichkeitsverhalten und insbesondere die Filtrierbarkeit verschiedener hochviskoser Sulfitzellstoffe näher untersucht und zum Teil die Ergebnisse mit solchen Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffen verglichen, die von den Zellstoffherstellern für Hochmodulfasern empfohlen werden.

LAUGENLÖSLICHKEIT

Die Beurteilung der Ausbeuteerwartung geschieht meist durch Bestimmung des R_{18} -Wertes⁶. Dieser lag bei den untersuchten Zellstoffen— 8 Probenz-wischen 92,5 und 96,5 Prozent; den niedrigsten Wert, nämlich 91,5 Prozent zeigte ein zu Vergleichszwecken mituntersuchter hochviskoser Buchensulfitzellstoff. Soll die Ausbeute durch den $R_{21,5}$ -Wert nach Charles⁷ ausgedrückt werden, so würden die entsprechenden Werte zwischen etwa 94 und 98 Prozent liegen.

Gleich wie bei der Erzeugung von hochfestem Reyon spielt auch bei den Modalfasern der Kurzkettengehalt im Zellstoff bzw. in der Alkalicellulose

eine Rolle. Einen Anhaltspunkt hierüber liefert uns bekanntlich⁶ der Differenzbetrag $R_{18} - R_{10}$, der für die untersuchten Zellstoffe in der Grössenordnung 1,6–2,8 Prozent lag, also eindeutig weniger als die Hälfte des Wertes normalviskoser Sulfitzellstoffe betrug. Diese Werte werden nur von den Sulfitzellstoffen, wo wir 1,0–1,6 Prozent finden, unterschritten.

Wie bekannt werden die Kurzkettenanteile durch eine Zellstoffmaceration in 10 prozentiger Lauge nicht völlig herausgelöst, weshalb man Zusätze wie z.B. ZnO oder BeO vorgeschlagen hat⁸. Wir haben im vorliegenden Falle an Stelle derartiger Zusätze eine neuerliche R_{18} -Bestimmung am regenerierten, unverhornten R_{10} -Kuchen vorgenommen und die Gesamtdifferenz $R_{18} - R_{10/10}$ bestimmt. Diese Gesamtdifferenz betrug bei den Vorhydrolyse-Sulfitzellstoffen 2,1–2,4 Prozent, bei den hochviskosen Sulfitzellstoffen 3,0–4,8 Prozent, während normalviskose Sulfitzellstoffe, je nach ihrem Veredlungsgrad, 5,8–14 Prozent aufwiesen.

In einer älteren Untersuchung⁸ konnte gezeigt werden, dass die Nachbildung von kurzkettigem Cellulosematerial bei der Vorreife eines hochviskosen Sulfitzellstoffes wesentlich geringer ist als bei den normalen Sulfitzellstoffen, so dass das Verhalten sich dem der Sulfitzellstoffe nähert. Dies gilt in noch höherem Grade natürlich im vorliegenden Fall, da nur ein geringer oder praktisch kein Abbau durch Vorreife vorgenommen wird. Die R_{10} -Werte der Zellstoffproben bei einem Abbau-DP von 500—ein in diesem Zusammenhang niederer Wert—lagen durchgehend über 96 Prozent, die der Sulfitzellstoffe in der Grössenordnung 98 Prozent.

Eine Diskussion: *Zellstoffpreis in Relation zum Veredlungsgrad* muss auch die Frage einer Zellstoffveredlung in der Viskoseindustrie durch Doppelmercerisierung inkludieren. Diese kann direkt im Anschluss an die erste Alkalisierung oder nach einer mässigen Vorreife durchgeführt werden. Wird die zweite Alkalisierung bei einem Abbau-DP von beispielsweise 500 vorgenommen, so werden etwa 0,6–1,9 Prozent Kurzkettenmaterial in der 2. Stufe entfernt. Hingegen hat eine Doppelmercerisierung keinen Einfluss auf die Menge des verbleibenden und, wie wir heute wissen, schädlichen⁹ Harzgehaltes des Zellstoffes. Der Restharzgehalt nach der zweiten Mercerisierung war praktisch gleich gross wie nach der ersten und betrug im Mittel ca. 70 Prozent des Harzgehaltes des Ausgangszellstoffes.

Filtrierbarkeit

Bekanntlich ist entgegen der klassischen Filtrationstheorie der Filterwert F_W nicht viskositätsunabhängig, sondern nimmt mit steigender Viskosität η (Kugelfallsekunden) ab¹⁰. Der reine Viskositätseffekt kann durch eine Viskositätskorrektur eliminiert werden, so dass Änderungen des reduzierten Filterwertes R_V^* mit variierender Vorreife einen Einblick in die Änderung der Reaktivität des Zellstoffes zulassen sollten. Jedoch darf *a priori* die von uns für Standardviskosen aufgestellte Beziehung¹⁰:

$$R_V^* = \text{prop. } F_W \cdot \eta^{0,4}$$

nicht ohne weiteres zur Eliminierung so grosser Viskositätsunterschiede bei den hier aktuellen Viskosezusammensetzungen herangezogen werden. Es ist daher die Gültigkeit unserer Korrekturformel für derart zusammengesetzte Viskosen in einem weiten Viskositätsbereich zuerst zu überprüfen.

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR HWM-FASERN

Für den Fall, dass wir zunächst eine solche Viskosezusammensetzung wählen, die bei geeigneten Auflösebedingungen im grossen und ganzen nur die resistenten Partikel persistieren lässt¹¹, dürfen wir ein praktisch konstantes R_V^* über einen grossen Viskositätsbereich erwarten. Versuche mit der Viskosezusammensetzung 8/8/35 bestätigen dies (*Abbildung 3*). Allerdings beobachten wir bei gut reaktiven Zellstoffen sogar ein leichtes Ansteigen von R_V^* . Dies kann entweder bedeuten, dass unsere für die übliche

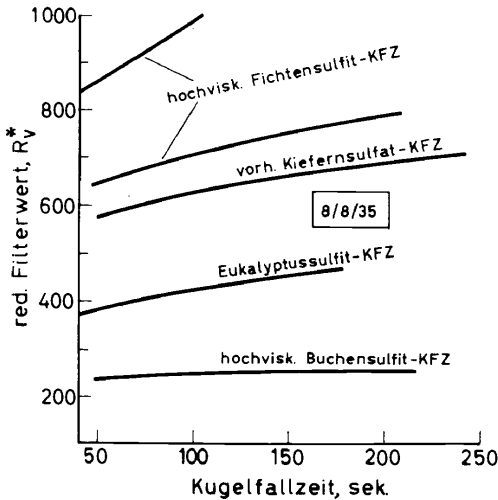


Abbildung 3. Änderung des reduzierten Filterwertes R_V^* der untersuchten Zellstoffe mit zunehmender Viskoseviskosität bei annähernd optimaler Zusammensetzung 8/8/35.

Zellstofftestung aufgestellte Formel den Viskositätseffekt überkompensiert oder dass im vorliegenden Falle Effekte auftreten, die zu einer weiteren Herabsetzung des Teilchengehaltes führen. Die parallel durchgeführten Partikelrechnungen an den Viskosen zeigten in der Tat zum Teil eine leichte Abnahme im Teilchengehalt bzw. in der totalen Projektionsfläche um 10 bis a. 20 Prozent mit steigender Kugelfallviskosität. Es hat somit den Anschein, dass die mit zunehmender Viskosität ansteigenden Schubspannungskomponenten bzw. Reibungsmomente im Löser, sofern man die Auflösebedingungen, wie z.B. die Rührgeschwindigkeit, konstant hält, die Grenzschichtablösung positiv beeinflussen. Dadurch nimmt offenbar die Zahl jener Teilchen, die im Übergangsbereich zwischen resistenten und potentiell löslichen Teilchen liegen, ab.

Für Viskosezusammensetzungen, die jedoch den Polynosic-Spinnbedingungen entsprechen, ist eine analoge Überprüfung keinesfalls so einfach, da, wie wir aus unseren älteren Untersuchungen her wissen, auch bei sehr reaktiven Zellstoffen bei fehlender oder sehr kurzer Vorreife bei nicht-optimaler Zusammensetzung sich der sog. DP- oder "Schwanzeffekt"¹² bemerkbar macht, dessen Einfluss bei abnehmendem freien NaOH-Gehalt und/oder CS₂-Vorgabe sich zunehmend verstärkt¹³. Unter solchen Bedingungen muss im allgemeinen R_V^* mit steigendem Cellulose-DP in der Viskose abnehmen, wobei eine eindeutige Entscheidung, in welchem Ausmass die Formel versagt hat bzw. wie weit es sich hier um eine Abnahme in der Zellstoff-

reaktivität handelt, nicht getroffen werden kann. Eine Möglichkeit, die eingangs gestellte Frage zu beantworten, glauben wir dadurch zu erhalten, dass wir, ausgehend von einem sehr reaktiven hochpolymeren Fichtensulfitzellstoff, bei relativ hohem Alkaliverhältnis die CS₂-Menge steigern und die Änderung des Filterwertes mit der Viskosität verfolgen. Eine solche Untersuchung, ergänzt durch ein Studium des Einflusses des Alkaliverhältnisses, muss auch wichtige Erkenntnisse über das Zusammenwirken jener Faktoren liefern, die für die Filtrationsverschlechterung bei steigender Viskosität und bei Zusammensetzungen, wie sie im Toramomenprozess üblich sind, verantwortlich zeichnen.

Wie nun *Abbildung 4* zeigt, bleibt bei einem Alkaliverhältnis von ca. 0,8 der

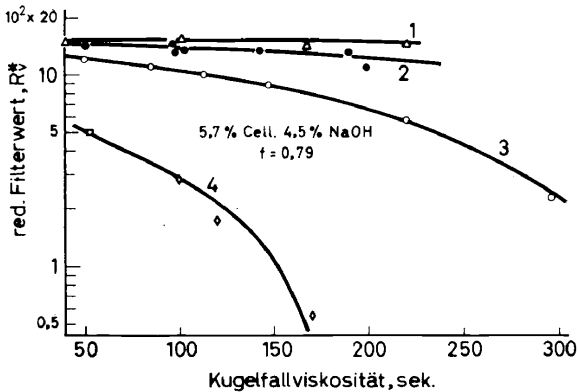


Abbildung 4. Änderung des reduzierten Filterwertes R_v^* der untersuchten Zellstoffe bei einer etwa dem Toramomenverfahren entsprechenden Zusammensetzung mit zunehmender Viskoseviskosität und steigendem Gehalt an CS₂. (Das Alkaliverhältnis wurde mit ca. 0,8 relativ hoch gehalten. Zellstoff: hochviskoser schwed. Fichtensulfitzellstoff.) [(1) 48% CS₂; 2,95% NaOH_{frei}. (2) 42% CS₂; 3,13% NaOH_{frei}. (3) 36% CS₂; 3,21% NaOH_{frei}. (4) 30% CS₂; 3,45% NaOH_{frei}].

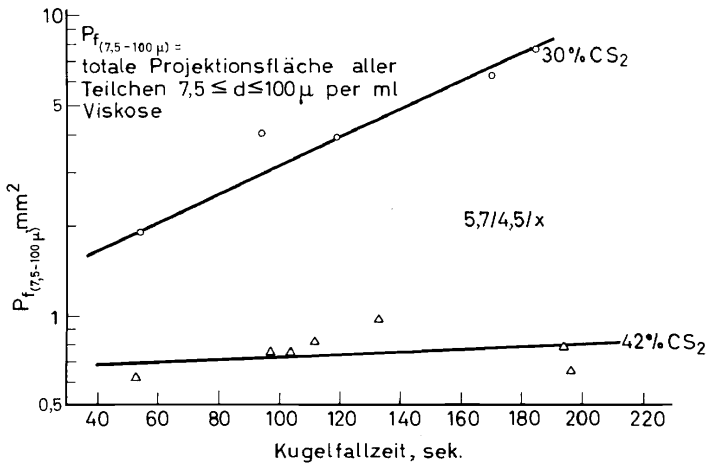


Abbildung 5. Abhängigkeit der totalen Projektionsfläche P_f aller Teilchen in der die Filtrierbarkeit deutlich beeinflussenden Größenklasse (Äquivalentdurchmesser 7,5 bis 100 μm) per ml Viskose von der Viskoseviskosität für zwei in *Abbildung 4* gezeigte Viskosen.

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR HWM-FASERN

reduzierte Filterwert R_V^* dann über ein breites Viskositätsintervall konstant, wenn die eingesetzte Schwefelkohlenstoffmenge etwa 42 Prozent überschreitet. In diesem Falle ändert sich auch die Teilchenzahl—zweckmässig ausgedrückt durch die totale Projektionsfläche P_f aller Teilchen per ml Viskose jener Grössenklasse, die für die Filterverstopfung verantwortlich ist—nicht mehr mit der Viskoseviskosität (*Abbildung 5*). Dies darf wohl so gedeutet werden, dass der reine Viskositätseffekt auf den Filterwert auch unter den hier aktuellen Bedingungen praktisch eliminiert werden kann, analog wie bei Standardviskosen für die Filtrierbarkeitsbestimmung. Beobachtbare Abweichungen nach unten, die auch von einer Zunahme im Gelteil-

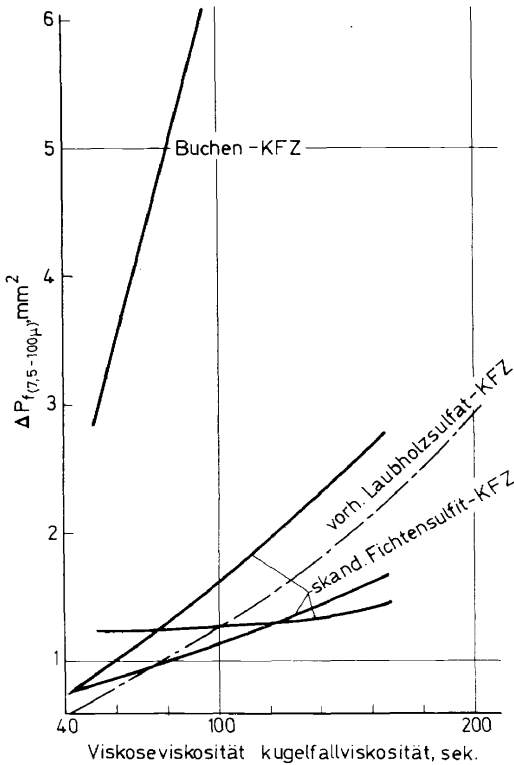


Abbildung 6. Zunahme der Projektionsfläche P_f der ungelösten Teilchen beim Übergang von der Viskosezusammensetzung 8/8/35 auf 5,2/3/40 in Abhängigkeit von der Viskoseviskosität.

chengehalt begleitet sind, müssen dann ausschliesslich die Folge einer Reaktivitätsänderung sein. Diese Änderung führt zu einer Zunahme der Anzahl potentiell löslicher Gelteilchen¹¹, wie *Abbildung 6* bestätigt. In dieser *Abbildung* ist die Zunahme der Teilchen, ausgedrückt durch die Differenz der Projektionsflächen der Teilchen zwischen 7,5 und 100 μm Äquivalentdurchmesser bei den Viskosezusammensetzungen 8/8/35[†]) und 5,2/3/40 bei

[†] Eine Viskose der Zusammensetzung z.B. 8/8/35 enthält 8 Prozent Cellulose und 8 Prozent NaOH_{100} ; der CS_2 -Einsatz bei der Xanthogenierung ist 35 Prozent, bezogen auf die Cellulose in der Alkalicellulose.

steigendem Cellulose-DP in der Viskose dargestellt. Hierbei wird, wie schon vorhin erwähnt, von der Vorstellung ausgegangen, dass die noch im technischen Bereich liegende Zusammensetzung 8/8/35 ungefähr die bestfiltrierende Viskose ergibt. Das Auftreten einer steigenden Anzahl von filtrierungserchwerenden Partikeln deutet darauf hin, dass bei fehlender oder verkürzter Vorreife eine Abnahme in der Reaktivität eintritt, die sich zum Teil bereits bei der Sulfidierung, zum Teil beim Lösungsvorgang auswirkt. Es dürfte sich bei den hier herrschenden Bedingungen vermutlich hauptsächlich um eine gewisse Hemmung der Anfangsphase der Umxanthogenierung und Solvatisierung beim Auflösen im Sinne von Philipp¹⁴ handeln. Ferner muss gemäss den kinetischen Vorstellungen über den Löseverlauf von Hochpolymeren auch die Lösegeschwindigkeit mit steigendem Cellulose-DP abnehmen^{14, 15}.

Wie zu erwarten, ergeben sich ähnliche Verhältnisse, wenn wir den Schwefelkohlenstoffeintrag mit 42 Prozent konstant halten und das Alkaliverhältnis f variieren (Abbildung 7). Erreicht dasselbe einen Wert in der Grössenordnung von 0,7, so wird R_V^* viskositätsunabhängig und bei $f = 1$ nimmt R_V^* , ausgehend von einem etwas kleineren Anfangswert, sogar mit

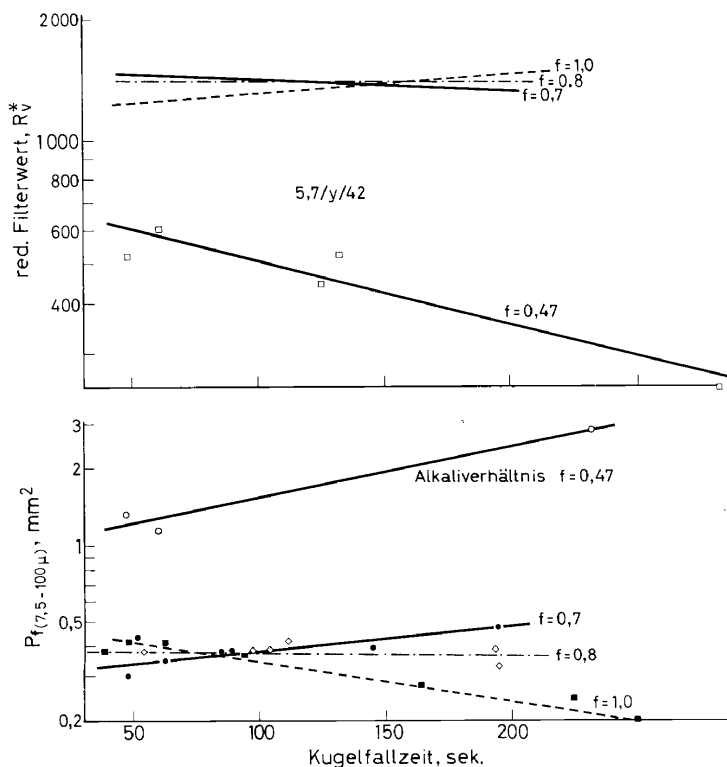


Abbildung 7. Änderung des reduzierten Filterwertes R_V^* (obere Teilfigur) sowie der Teilchenprojektionsfläche P_f per ml Viskose (untere Teilfigur) bei zunehmender Viskoseviskosität und steigendem Alkaliverhältnis f (CS_2 -Einsatz = 42%; Zellstoff und übrige Bedingungen wie in Abbildung 4).

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR HWM-FASERN

steigender Viskoseviskosität leicht zu. Erstgenanntes Verhalten erklärt sich zwanglos durch die Einflüsse des freien und gebundenen Alkalis, welche von uns bereits früher studiert wurden¹³. In entsprechender Weise ändert sich auch die Anzahl der filterverstopfenden Teilchen in der Viskose (Abbildung 7, unteres Diagramm).

Betrachten wir nun das Filtrierverhalten verschiedener Zellstoffen unter Polynosic-Bedingungen bei steigendem Cellulose-DP in der Viskose, so muss die Grösse der den Filtrationsrückgang bestimmenden Reaktivitätsänderung sowohl von der eingesetzten Holzart wie auch von den Aufschluss- und Veredlungsbedingungen abhängen. Zur Illustration sei das Filtrationsverhalten unserer vorhin studierten Zellstoffe in *Abbildung 8* unter etwas verschärften Bedingungen (Alkaliverhältnis ca. 0,58, CS₂ = 40 Prozent) gezeigt. Man sieht, dass der reduzierte Filterwert zwischen 50 und etwa 100 Kugelfallsekunden (SKF), von wenigen Ausnahmen abgesehen, sich kaum nennenswert verändert, während bei mehr als 100 Kugelfallsekunden eine

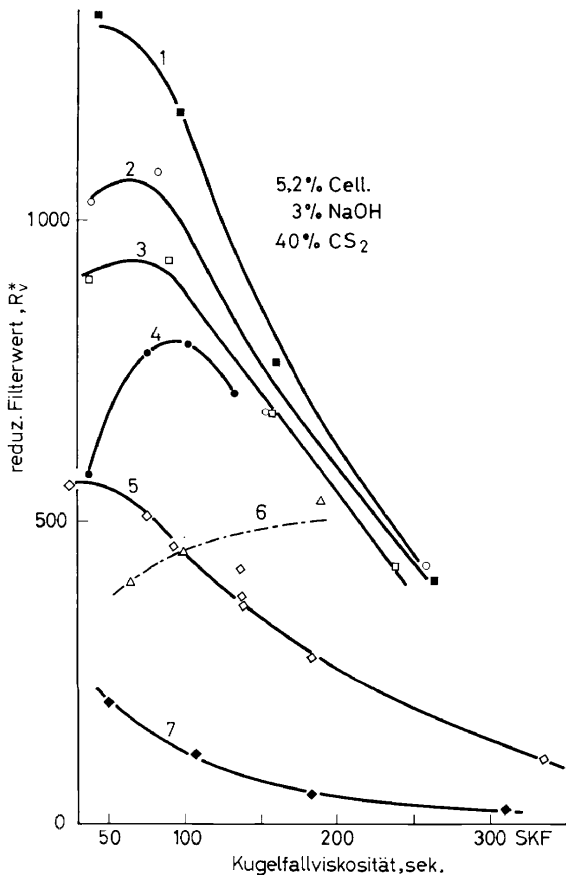


Abbildung 8. Reduzierter Filterwert R_V^* von Viskosen verschiedener Viskosität (Kugelfallzeit), hergestellt aus verschiedenen Zellstoffen. [1, 2 u. 3: skand. hochviskoser Fichtensulfatzellstoff. 4 u. 6: vorhydr. Nadelholzsulfatzellstoffe (normalvisk.) (4 ohne, 6 mit) Netzmittel. 5: vorhydr. Laubholzsulfatzellstoff, hochviskos. 7: hochviskoser Buchensulfatzellstoff.]

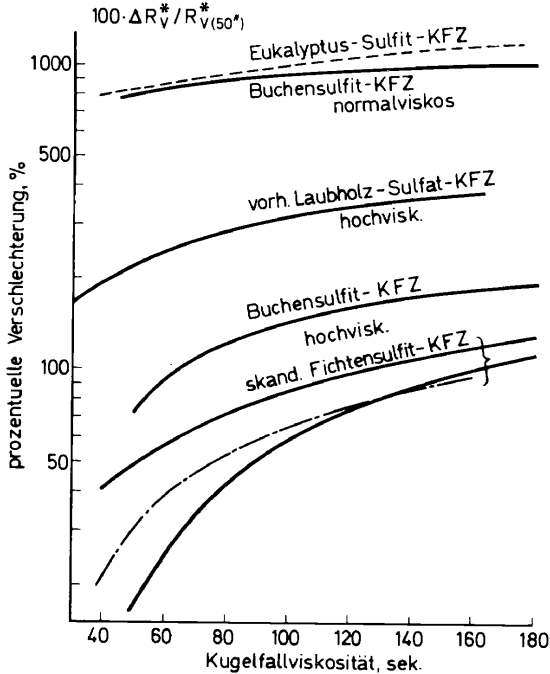


Abbildung 9. "Prozentuelle Verschlechterung"

$$\left[= \frac{100(R_V^{*8/8/35/\eta_n} - R_V^{*5,2/3/40/\eta_n})}{R_V^{*5,2/3/40/\eta} = 50^*} \right]$$

einiger Handelszellstoffe in ihrer Filtrierbarkeit bei zunehmender Viskoseviskosität.

deutliche Abnahme in R_V^* zu bemerken ist. Die prozentuelle Abnahme zu Beginn ist am stärksten bei Laubholzsulfitzellstoffen; der prozentuelle relative Rückgang in R_V^* ist für alle Nadelholzsulfitzellstoffe von etwa vergleichbarer Größenordnung und wird bei Erreichung hoher Viskositäten (c. 300 SKF) auch kaum von Viskosehilfsmitteln positiv beeinflusst.

Um nun wiederum die DP-Empfindlichkeit der einzelnen Zellstoffe besser überblicken zu können, wurde der R_V^* -Unterschied zwischen optimaler Zusammensetzung, d.h. 8/8/35, und der hier gewählten Polynosic-Zusammensetzung 5,2/3/40 in Prozente der Filtrierbarkeit der jeweiligen Polynosic-Viskose bei 50 SKF in Abhängigkeit vom Zellstoffabbau aufgetragen (Abbildung 9). Der Ordinatenwert, den man als "prozentuelle Verschlechterung" bezeichnen könnte, ist am kleinsten für unsere schwedischen Fichtenholz-Spezialsulfitzellstoffe. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch, wenn man von den Zellstoffen eine Sparviskose der Zusammensetzung 7/4,5/28 mit steigender Kugelfallviskosität bereitet und eine analog definierte "prozentuelle Verschlechterung" studiert. Die 3 Spezial-Fichtensulfitzellstoffe zeigen dann bei 200 SKF eine Verschlechterung um 65–110 Prozent, während die übrigen Zellstoffe wesentlich höhere Werte zeigen.

UNTERSUCHUNGEN AN ZELLSTOFFEN FÜR HWM-FASERN

Wir glauben aus dieser Untersuchung den Schluss ziehen zu dürfen, dass derartige Spezialsulfitzellstoffe eine sehr gute Prozessökonomie gewährleisten, wenn man Zellstoffpreis, Ausbeute und Prozesskosten, d.h. in erster Linie Filtrationskosten, berücksichtigt.

Literatur

- ¹ Siehe E. Treiber. *Lenzinger Ber.* **18**, 15 (1965); **21**, 7 (1966); *Chemiefasern* **14**, 25 (1964).
G. C. Daul. *Amer. Dyestuff Repr.* **54**, Nr. 22, 48 (1965).
H. Mark. *Chemiefasern* **15**, 422 (1965).
K. Götze. *Chemiefasern* **15**, 936 (1965).
- C. Tarzi. *Pulp & Paper Mag. Canada* **67**, T 159 (1966).
- ² E. Treiber, D. Ehrengård, E. Gruber und L. Wängberg. *Chemiefasern* **16**, 113 (1966).
- ³ Y. Mitsuishi. *J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan* **18**, 966 (1962).
- ⁴ G. Centola. Vortrag auf der 5. techn. wissenschaftl. Konferenz d. techn. Vereins der Papier- u. polygraphischen Industrie in Budapest, 20.-24.10.1965.
H. KLARE. *Deutsche Textiltechnik* **16**, Nr. 2, 73 (1966).
- ⁵ Vgl. E. Treiber. *Das Papier* **18**, 579 (1964); *Svensk Papperstidn.* **68**, 457 (1965); *Lenzinger Ber.* **18**, 15 (1965).
- ⁶ Vgl. K. Götze. *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren. 3. A.*, Springer Vlg. Berlin, 1967.
- ⁷ F. R. Charles. *Tappi* **37**, 148 (1954).
- ⁸ E. Treiber und B. Abrahamson. *Das Papier* **13**, 253 (1959).
Vgl. dazu auch B. Philipp. Abhandl. dtsh. Akad. Wissensch. Berlin, *Kl. Chem. Geol. & Biol.* [Nr. 1], 63 (1963).
- ⁹ I. Croon (Referat). *Svensk Papperstidn.* **69**, 35 (1966).
- ¹⁰ E. Treiber und F. Kolos. *Mh. Chem.* **93**, 455 (1962).
- ¹¹ E. Treiber. Abhandl. dtsh. Akad. Wissensch. Berlin, *Kl. Chem. Geol. & Biol.* [Nr. 3], 183 (1965).
B. Philipp und H. Schleicher. *Faserforsch. Textiltechn.* **15**, 451 (1964).
E. Treiber. *Das Papier*, **21**, 124 (1967).
- ¹² Vgl. V. J. Mašura. *Faserforsch. Textiltechn.* **13**, 517 (1962).
B. Nitzovsky, E. Kaila und H. Sihtola. *Papper och Trä* **42**, 263 (1960).
Ø. Ellefsen, S. Kolboe und F. A. Abadie-Maumert. *Svensk Papperstidn.* **64**, 609 (1961).
E. Treiber und F. Kolos. *Mh. Chem.* **93**, 455 (1962).
- ¹³ E. Treiber, B. Abrahamson und H. Lundin. *Holzforschg.* **18**, 33 (1964).
E. Treiber. *Faserforsch. Textiltechn.* **15**, 618 (1964).
- ¹⁴ B. Philipp und T. Lukanoff. *Faserforsch. Textiltechn.* **14**, 308 (1963).
- ¹⁵ K. Ueberreiter und F. Asmussen. *Makromol Chem.* **44/46**, 324 (1961).
F. Asmussen und K. Ueberreiter. *Makromol Chem.* **52**, 164 (1962); *Kolloid-Z.* **185**, 1 (1962).
K. Ueberreiter und P. Kirchner. *Makromol Chem.* **87**, 32 (1965).