

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2025 (13.02.2025)



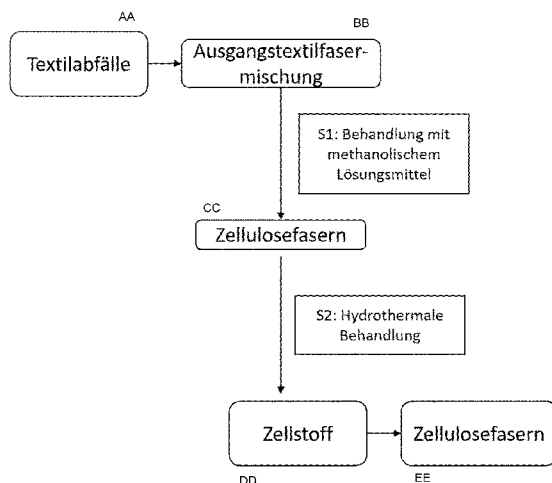
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2025/032035 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
D21C 3/20 (2006.01) D21C 5/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/072118
- (22) Internationales Anmeldedatum:
05. August 2024 (05.08.2024)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
23189810.7 04. August 2023 (04.08.2023) EP
- (71) Anmelder: **EEDEN GMBH** [DE/DE]; Mendelstraße 11, 48149 Münster (DE).
- (72) Erfinder: **MARX, Lennart**; Leimbredde 22, 59427 Unna (DE). **BÖRNHORST, Tobias**; Am Rüggen 1, 44227 Dortmund (DE). **O'DONNELL, Mary Clare**; Grevenenerstrasse 172, 48159 Münster (DE). **SLAK, Daniel**; Körnerstraße 6, 48151 Münster (DE). **MANTSCH, Reiner**; Lingener Straße 12, 48155 Münster (DE). **HÜNEKE, Arne**; Seestrasse 28, 8596 Scherzingen (DE). **LEIMBRINK, Mathias**; Schillingstraße 16a, 44139 Dortmund (DE).

- (74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER - PARTNERSCHAFT VON PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

(54) Title: PROCESS FOR OBTAINING CELLULOSE PULP FROM TEXTILES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON ZELLSTOFF AUS TEXTILIEN



Figur 1

- AA Wasted textiles
BB Starting textile fiber mixture
S1: Treatment with methanol solvent
CC Cellulose fibers
S2: Hydrothermal treatment
DD Cellulose pulp
EE Cellulose fibers

(57) Abstract: The present invention relates to a process for obtaining cellulose pulp from textiles, to the cellulose pulp obtained by the disclosed process, and to the further processing and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien sowie den mit den erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Zellstoff und dessen Weiterverarbeitung sowie Verwendung.



WO 2025/032035 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)*

Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien sowie den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Zellstoff und dessen Weiterverarbeitung und Verwendung.

Die Wiederverwertung von wertvollen Rohstoffen wie Textilien, hat eine lange Tradition, die ihren Anfang mit den sogenannten Lumpensammlern nahm, die ihren Lebensunterhalt mit der Sammlung von alten Textilien bestritten. Das Recyclen von Textilien ist inzwischen weitgehend industrialisiert und kann in stoffliches Recycling, chemisches Recycling und thermisches Recycling unterteilt werden, wobei die aus den Textilien wiedergewonnenen Rohstoffe breite Anwendung, unter anderem als Rohstoffe für die Textil- und Papierindustrie, finden.

Trotz eines hohen recycelbaren Anteils, wird ein Großteil der anfallenden Alttextilien weiterhin deponiert oder verbrannt. Hier stellt sich das Problem, dass ein hochwertiges Recyceln der Textilfasern schwierig und kostspielig ist. So beginnt jeder Recyclingprozess zunächst mit der Sortierung. Die eigentliche Aufbereitung richtet sich dann danach, ob die Stoffe wieder in der Textilindustrie verwendet werden sollen ("Closed-Loop Recycling") oder ob die Stoffe in anderen Industrien Anwendung finden sollen ("Open-Loop Recycling"). Hier liegt die Herausforderung vor allem darin, den Anteil des "Closed-Loop Recycling" zu erhöhen, also die Textilien so aufzuarbeiten, dass sie wieder in der Textilindustrie eingesetzt werden können.

Zwar weisen Textilien in der Regel einen hohen Gehalt an Baumwolle, also Zellulose auf, allerdings ist diese meist gefärbt und mit synthetischen Fremdfasern vermischt, so dass hier eine aufwendige Reinigung nötig ist, bevor die Zellulose in einer Qualität vorliegt, die eine Weiterverarbeitung erlaubt. Weiterhin ist problematisch, dass sich die Kettenlängen der Zellulose bei jeder Wiederaufarbeitung verkürzen, so dass die Fasern nach einigen Recyclingzyklen nicht mehr für die Weiterverarbeitung geeignet sind.

Im Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Aufarbeitung von Textilien bekannt, die den Fokus vor allem auf das "Open-Loop Recycling" legen, in dem die Fasern für die Weiterverwendung in der Papierindustrie aufbereitet werden. Vor

diesem Hintergrund schlägt WO 2020/245053 ein Verfahren zum Herstellen eines zellulosischen Papierstoffs vor, bei dem Alttextilien als Ausgangsstoff bereitgestellt werden, wobei die Alttextilien Zellulose und nicht-zellulosische Fremdstoffe, insbesondere synthetischen Kunststoff und/oder Metalloxide, aufweisen; die nicht-zellulosischen Fremdfasern von der Zellulose zumindest teilweise abgereichert werden, um einen abgereicherten Ausgangsstoff bereitzustellen und ein zellulosischer Papierstoff aus dem abgereicherten Ausgangsstoff gebildet wird.

WO 2020/245058 beschreibt ein Verfahren zum kontinuierlichen Bereitstellen eines aufbereiteten Zellulose-aufweisenden Ausgangsstoffs, insbesondere eines Ausgangsstoffs zum Herstellen eines zellulosischen Formkörpers, wobei das Verfahren aufweist: Zuführen eines Zellulose-aufweisenden Ausgangsstoffs mit einer vordefinierten Zusammensetzung zu einer Reaktorvorrichtung; kontinuierliches Aufbereiten des Zellulose-aufweisenden Ausgangsstoffs in der Reaktorvorrichtung, um den aufbereiteten Zellulose-aufweisenden Ausgangsstoff zu erhalten; und Abführen des aufbereiteten Zellulose-aufweisenden Ausgangsstoffs aus der Reaktorvorrichtung.

WO 2019/140245 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Zellulose und/oder Terephthalsäure aus einer Textilabfallmaterial, das Baumwolle und/oder eine Mischung aus Baumwolle und Polyester material enthält. Das Textilabfallmaterial wird mit subkritischem Wasser bei einer Temperatur von 105 bis 190 °C und einem Druck von 40 bis 300 psi für 0 bis 90 Minuten behandelt. Die so hergestellte Zellulose weist einen Polymerisationsgrad von 150-2500 auf. Neben der Zellulose werden gelöste Terephthalsäure und Ethylenglykol erhalten.

WO 2010/104458 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geformtem Zellulosematerial aus Lignozellulose durch eine Abfolge von Trenn-, Auflösungs- und Zelluloseformungsschritten.

US 2023/0124761 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung eines Ausgangsmaterials, das zellulosehaltiges und nicht-zellulosehaltiges Material umfasst, wobei das Verfahren unter anderem eine Vorbehandlung des Ausgangsmaterials umfasst, die bewirken soll, dass die Viskosität und das durchschnittliche Molekulargewicht des zellulosehaltigen Materials verändert wird. Bei der Vorbehandlung kann es sich beispielsweise um eine nicht-alkalische Waschung, eine Enzymbehandlung, eine amorphe Phase-Wasser-Behandlung,

eine Behandlung mit einem Quellschlamm, eine überkritische CO₂-Behandlung, eine Bleichmittelbehandlung oder eine Behandlung mit einem organischen Lösungsmittel handeln.

Die Zellulose aus Textilien wird meist in Form von Zellstoff wiedergewonnen, der dann einer weiteren Verarbeitung, beispielsweise zu längeren Fasern oder Garnen zugeführt wird. Trotz bestehender Vorschläge im Stand der Technik, besteht weiterhin der Bedarf nach effizienten und nachhaltigen Recyclingverfahren für Textilien, insbesondere im "Closed-Loop Recycling", sodass der wiedergewonnene Zellstoff vor allem wieder zu Textilien verarbeitet werden kann. Insbesondere besteht Bedarf nach einem ganzheitlichen Ansatz, bei dem es nicht nur um die Wiedergewinnung des Materials geht, sondern dies auch durch ein ressourcen- und umweltschonendes Verfahren ermöglicht wird.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diesem Bedarf zu begegnen und ein ressourcen- und umweltschonendes Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien bereitzustellen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer Ausgangstextilfasermischung umfassend Zellulosefasern und Fremdfasern;
- b) Separieren der Zellulosefasern und der Fremdfasern durch Behandlung mit einem methanolischen Lösungsmittel; und
- c) Durchführen einer hydrothermalen Behandlung der Zellulosefasern unter Erhalt des Zellstoffs.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe "Zellstoff" und "Chemiezellstoff" (engl. dissolving pulp) synonym verwendet und bezeichnen Zellulose, die in Form von kurzen Fasern oder Partikeln vorliegt. Unter diesen Begriffen versteht der Fachmann im allgemeinen Zellulose, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Zellulose regeneraten dient, aus denen Fasern wie Viskose oder Folien hergestellt werden können.

Unter "Zellulose" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polysaccharid zu verstehen, das aus β -D-Glucoseeinheiten aufgebaut ist, die β -1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschend gezeigt, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hochwertiger Zellstoff erhalten wird, der in einer Vielzahl von Anwendungen zu neuen Produkten weiterverarbeitet werden kann.

Als Quelle für die Ausgangstextilfasermischung kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl gebrauchte als auch nicht gebrauchte Textilien in Frage, wie sie beispielsweise aus der Altkleidersammlung oder aus Resten bei der Textil- und Kleiderherstellung erhalten werden. Bezüglich der Ausgangstextilfasermischung sind dem erfindungsgemäßen Verfahren somit keine Grenzen gesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Ausgangstextilfasermischung einen Anteil von mindestens 10 Gew.-% an natürlichen Fasern, insbesondere Baumwollfasern auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangstextilfasermischung.

Obwohl Textilien weiterhin zu einem großen Anteil aus Zellulosefasern aufgebaut sind, nimmt der Anteil an Fremdfasern immer weiter zu. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Fremdfasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyester-Fasern, insbesondere Polyethylenterephthalat-(PET)-Fasern, Polyether-Fasern, Polyurethan-Fasern, Polyamid-Fasern und Gemischen hiervon.

In einem ersten Schritt sieht das erfindungsgemäße Verfahren eine Separierung der Ausgangstextilfasermischung zur Abreicherung des Anteils an Fremdfasern vor. Hierzu wird die Ausgangstextilfasermischung einer Behandlung mit einem methanolischen Lösungsmittel unterzogen. Unter einem methanolhaltigen Lösungsmittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verstanden, dessen Hauptbestandteil Methanol ist. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Methanol in dem methanolhaltigen Lösungsmittel mindestens 50 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Vol.-%, und insbesondere mindestens 80 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Lösungsmittels.

Diese Behandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 160 bis 240 °C und/oder bei einem Druck von 1,8 bis 8 MPa, besonders bevorzugt 170 bis 220 °C und/oder bei einem Druck von 2,2 bis 5,8 MPa, insbesondere 180 bis 200 °C und/oder einem Druck von 2,7 bis 4 MPa durchgeführt. Als bevorzugte Behandlungsdauer haben sich 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten oder 15 bis 120 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 90 Minuten herausgestellt.

Durch die Behandlung mit einem methanolischen Lösungsmittel können insbesondere in der Ausgangstextilfasermischung enthaltene Polyester-Fasern abgetrennt werden, wobei hier als häufigste Faserart PET-Fasern zu nennen sind. Durch Behandlung der Ausgangstextilfasermischung unter den genannten Bedingungen gelingt es, das PET auf schonende Weise wieder in seine Monomere zu überführen, die dann zur Herstellung von neuem PET eingesetzt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird durch die Behandlung mit methanolischem Lösungsmittel wird das PET vorteilhafterweise Dimethylterephthalat als Monomer überführt, das das dann wieder polymerisiert oder anderen Anwendungen zugeführt werden kann.

Die Behandlung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt werden. Als Katalysatoren können beispielsweise $Zn(OAc)_2$ oder Natriummethanolat eingesetzt werden. In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform kann Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens im Basischen durchgeführt werden, beispielsweise durch Zugabe von NaOH oder KOH.

Bevorzugt wird Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt, insbesondere erfolgt keine aktive Zugabe eines Katalysators. Der Verzicht auf den Katalysator bringt den Vorteil mit sich, dass zum einen eine Verunreinigung der Fasern durch den Katalysator vermieden wird und zum anderen keine weitere Salzfracht anfällt, wie sie sonst bei Abtrennung des Katalysators entsteht.

Bei der Behandlung der Ausgangstextilfasermischung mit dem methanolischen Lösungsmittel kann dieses sowohl flüssig als auch dampfförmig vorliegen. Die Behandlung mit einem dampfförmigen methanolischen Lösungsmittel hat den Vorteil, dass auf diese Weise eine größere Menge an Textilfasern mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden kann und so eine bessere

Durchmischung auch bei langem Fasermaterial erfolgen kann. Entsprechend ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der die Behandlung mit einem dampfförmigen methanolischen Lösungsmittel erfolgt. Alternativ kann die Ausgangstextilfasermischung auch in dem Lösungsmittel suspendiert werden, wodurch eine umfassende Benetzung der Fasern erreicht wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das methanolische Lösungsmittel im Gleichgewicht von dampfförmig und flüssig vor.

Dem methanolischen Lösungsmittel können weitere Lösungsmittel beigemischt werden. Dieses weitere Lösungsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Dichlormethan und Chloroform sowie Mischungen hiervon. Für den Fall, dass das methanolhaltige Lösungsmittel weitere Lösungsmittel aufweist, beträgt deren Anteil vorzugsweise nicht mehr als 20 Vol.-%, bevorzugt nicht mehr als 10 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen des Lösungsmittels. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Methanol-Wasser-Gemisch verwendet, wobei der Wasseranteil vorzugsweise maximal bei 10 Volumen-% liegt, bezogen auf das Gesamtvolumen.

Das Separieren der Zellulosefasern aus der Ausgangstextilfasermischung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann neben dem Abtrennen der Fremdfasern weitere Reinigungsschritte umfassen. So können zu der Ausgangstextilfasermischung in einer bevorzugten Ausführungsform weiterhin Oxidationsmittel und/oder Metallkomplexbildner zugegeben werden. Auf diese Weise kann ein Bleicheffekt der Zellulosefasern erreicht werden beziehungsweise in der Ausgangstextilfasermischung eventuell anwesende metallische Verunreinigungen entfernt werden. Das Oxidationsmittel ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Ozon und H_2O_2 , während die Metallkomplexbildner vorzugsweise von gegebenenfalls eingesetzten Katalysatoren verschieden sind. Als Beispiele geeigneter Metallkomplexbildner wären EDTA, DTPA, MGDA, EDDS, NTA, IDS zu nennen.

In einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Behandlung in Schritt b) unter Ausschluss von Sauerstoff. Auf dieser Weise kann das Risiko des unerwünschten Abbaus der in den Textilfasern enthaltenen Zellulosefasern minimiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Verfahren einen Schritt auf, in dem die Ausgangstextilfasermischung gewaschen wird. Dieser

Waschschritt schließt sich vorzugsweise an Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens an. Das Waschmedium ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Chloroform, Dichlormethan, Ethylacetat, Wasser und Mischungen hiervon.

Als weiteren Schritt sieht das erfindungsgemäße Verfahren die Durchführung einer hydrothermalen Behandlung vor. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt diese Behandlung bei einer Temperatur von 130 bis 200 °C, vorzugsweise 160 bis 190 °C, und/oder einem Druck von 0,3 bis 1,6 MPa, vorzugsweise 0,6 bis 1,3 MPa. Als bevorzugte Behandlungsdauer sind 1 bis 120 Minuten vorgesehen. Bei der Behandlung kann das Wasser in flüssiger Phase oder dampfförmig oder als Mischung daraus vorliegen.

Wie auch Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens, kann Schritt c) ebenfalls in Abwesenheit oder Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, wobei eine hydrothermale Behandlung in Abwesenheit eines Katalysators bevorzugt ist. Während herkömmliche Verfahren in der Regel Wasser und einen Katalysator wie NaOH oder KOH verwenden, hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschend gezeigt, dass das Verfahren auch ohne Katalysator wirtschaftlich effizient ist und so den Vorteil hat, dass auf eine nachgelagerte Neutralisation und den damit verbundenen Nachteilen wie weitere Salzlagerung oder der Einsatz weiterer Chemikalien verzichtet werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vor und/oder nach Schritt c) ein Dampfdruckaufschluss durchgeführt werden. Auf diese Weise kann die Oberfläche der Fasern erhöht werden, so dass eine effizientere Behandlung erfolgen kann.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde überraschend gefunden, dass sich eine vergleichsweise große Menge an Zellulosefasern verarbeiten lässt, sodass die eingesetzte Energie optimal genutzt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von Fasern zu Lösungsmittel in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein 1:1 bis 1:20.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von Fasern zu Wasser in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens 1:1 bis 1:20.

Textilien sind häufig gefärbt, was für die Wiedergewinnung bedeutet, dass während des Recyclingprozesses ein Schritt des Entfärbens durchlaufen werden muss, in dem die Farbstoffe, die an die Zellulosefasern gebunden sind, entfernt oder farblos gemacht werden. Für die Entfärbung stehen zwei Methoden zur Verfügung, die oxidative und die reduktive Entfärbung. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin eine reduktive und/oder oxidative Behandlung der Zellulosefasern vorgelagert. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich die Entfärbung unter basischen Bedingungen und der Hinzugabe von Oxidationsmitteln als die schonendere und damit bevorzugte Methode erwiesen. Die Durchführung der Entfärbung unter basischen Bedingungen mit einem Oxidationsmittel, beispielsweise mit Wasserstoffperoxid oder Ozon, bietet den Vorteil, dass die Zellulosefaser mit weniger Beschädigung bei gleichzeitigem gutem Entfärbungsergebnis entfärbt werden kann. Der Schritt des Entfärbens wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 180 °C in basischer Umgebung vorgenommen. In einer bevorzugten Ausführungsform kann zum weiteren Schutz der Zellulose und zur Reduktion des Metallgehalts ein geeigneter Metallkomplexbildner wie EDTA, DTPA, MGDA, EDDS, NTA und/oder IDS und/oder ein geeignetes Stabilisierungsmittel in Form eines Antioxidationsmittels wie Propylgallat oder $MgSO_4$ hinzugefügt werden.

Alttextilien werden in der Regel geschreddert, so dass ihre Fasern in einer Vielzahl unterschiedlicher Faserlängen vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine hohe Toleranz gegenüber langen Fasern auf. Dennoch kann es in einigen Anwendungen bevorzugt sein, die Fasern auf eine bestimmte Länge zu begrenzen, beispielsweise um ein Verspinnen oder Verknoten der Fasern beim mechanischen Rühren zu vermeiden. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der die Ausgangstextilfasermischung vor der Behandlung in Schritt b) zerkleinert wird.

Damit der wiedergewonnene Zellstoff wieder zu Textilien verarbeitet werden kann, wird eine bestimmte Kettenlänge der Zellulose benötigt. Als Maß für die Kettenlänge wird meist die intrinsische Viskosität angegeben, wobei der Wert der intrinsischen Viskosität mit zunehmendem Abbau der Polymerkette sinkt, wobei die intrinsische Viskosität als Durchschnittswert angegeben wird. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt zwar eine Wiedergewinnung, ohne dass es

zu einem signifikanten Abbau der Polymerketten kommt, dennoch kann es für bestimmte Anwendungen von Nutzen sein, eine Anpassung der intrinsischen Viskosität vorzunehmen. Daher umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform weiterhin einen Schritt, in dem der Zellstoff mit weiteren Zellulosefasern derart gemischt wird, dass die erhaltene Mischung einen Zielwert der durchschnittlichen intrinsischen Viskosität aufweist. So kann in einer bevorzugten Ausführungsform beispielsweise der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Zellstoff mit Zellulosefasern mit einer geringeren intrinsischen Viskosität gemischt werden, um einen gewünschten Zielwert der durchschnittlichen intrinsischen Viskosität zu erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert qualitativ hochwertigen Zellstoff, der in einer Reihe von Anwendungen weiterverarbeitet werden kann. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der gewonnene Zellstoff einer weiteren Verarbeitung zugeführt werden, beispielsweise einer Weiterverarbeitung zu Textilien oder Papier, insbesondere einer Weiterverarbeitung zu Textilfasern. Im Bereich der Textilfertigung wird der regenerierte Zellstoff zu Spinnmasse weiterverarbeitet, die als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zellulosefasern und damit von Textilien dient. Insbesondere bezüglich Lagerung und Transport hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Zellstoff in Form von Platten zur Verfügung zu stellen. Daher ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, in der der gewonnene Zellstoff zu Platten gepresst wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Zellstoff, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird.

Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnene Zellstoff ist insbesondere für die Weiterverarbeitung zu neuen Textilien bestimmt. Hierzu hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Zellulose eine bestimmte Kettenlänge aufweist. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Zellstoff eine intrinsische Viskosität von mindestens 400 mL/g und/oder maximal 700 mL/g aufweist, vorzugsweise von 450 bis 650 mL/g, weiter bevorzugt von 450 bis 580 mL/g, bestimmt gemäß ISO 5351:2010.

Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnene Zellstoff zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus. Hierbei hat sich überraschend gezeigt, dass auch ohne ein Entfärben der Fasern bereits eine deutliche Steigerung des Weißgrads

erreicht werden kann. Daher ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Zellstoff einen Weißgrad-Index nach ISO 11475 von mindestens 90 % aufweist.

Neben einem vorteilhaften Weißgrad zeichnet sich der erfindungsgemäße Zellstoff weiterhin durch einen niedrigen Gehalt an Fremdstoffen aus. So ist eine Ausführungsform bevorzugt, in der der Zellstoff einen Gehalt an Eisen (Fe) von 10 mg/kg oder weniger aufweist. Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Zellstoff weniger als 80 mg/kg SiO₂ und/oder weniger als 80 mg/kg Calcium (Ca). Der Aschegehalt, bestimmt bei 650 °C +/- 10 °C, beträgt vorzugsweise 0,2 % oder weniger.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnenen Zellstoffs, insbesondere zur Herstellung von Textilien und/oder Papier. Für diese Verwendung kann der Zellstoff beispielsweise zu Fasern oder einer Pulpe weiterverarbeitet werden. In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform dient der Zellstoff als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zelluloseacetat, das beispielsweise zu Folien weiterverarbeitet werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zellulosefasern, die aus dem erfindungsgemäßen Zellstoff gewonnen werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert, die jedoch keinesfalls als Einschränkung des Erfindungsgedanken zu verstehen sind.

Beispiel 1:

Eine ungefärbte Ausgangstextilfasermischung umfassend Zellulose- und PET-Fasern mit einem Verhältnis von 80:20 wurde in Methanol suspendiert (2,5 g Feststoff in 100 mL Methanol). Die Suspension wurde auf eine Temperatur von 170 bis 220 °C erwärmt, um das PET zu depolymerisieren. Anschließend wurden die Zellulosefasern abfiltriert und getrocknet. Die so erhaltenen Zellulosefasern wurden in Wasser suspendiert und auf eine Temperatur von 160 bis 190 °C erhitzt. Anschließend wurde der so erhaltene Zellstoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Mittels FTIR-Spektroskopie war anschließend kein PET mehr nachweisbar, was auf einen Restgehalt < 2 % hindeutet. Dies ließ sich mit der gravimetrischen Analyse bestätigen, welche im Rahmen der Messgenauigkeit einen

vollständigen Abbau des PET ergab. Der erhaltene Zellstoff hatte eine durchschnittliche intrinsische Viskosität von 415 mg/L und wurde in einem anschließenden Schritt mit weiterer Zellulose mit einer höherer intrinsischen Viskosität gemischt, um ein Endprodukt mit einer durchschnittlichen intrinsischen Viskosität von 550 mL/g zu erhalten.

Die Aufarbeitung erfolgte ohne die aktive Zugabe eines Katalysators.

Beispiel 2:

Eine gefärbte Ausgangstextilfasermischung umfassend Zellulosefasern und PET-Fasern in einem Verhältnis von 50:50 wurde mit dampfförmigem Methanol bei einer Temperatur von 170 bis 220 °C behandelt um das PET zu depolymerisieren. Anschließend wurden die gefärbten Zellulosefasern abgetrennt und getrocknet. Die Zellulosefasern wurden mittels alkalischer Hydrolyse in einer wässrigen 1M KOH-Lösung bei 90 bis 140 °C entfärbt und anschließend gewaschen und getrocknet. Mittels FTIR-Spektroskopie war anschließend kein PET mehr nachweisbar, was auf einen Restgehalt < 2 % hindeutet. Dies ließ sich mit der gravimetrischen Analyse bestätigen, welche im Rahmen der Messgenauigkeit einen vollständigen Abbau des PET ergab. Die entfärbten Zellulosefasern wurden bei einer Konzentration von 2 % Faseranteil in Wasser suspendiert und auf eine Temperatur von 160 bis 190 °C erhitzt. Anschließend wurde der so erhaltene Zellstoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der erhaltene Zellstoff hatte eine durchschnittliche intrinsische Viskosität von 418 mg/L.

Die Aufarbeitung erfolgte ohne die aktive Zugabe eines Katalysators.

Die Beispiele zeigen, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Textilabfälle auf wirtschaftliche und nachhaltige Weise zu hochwertigem Zellstoff verarbeitet werden können.

Figur 1 zeigt einen beispielhaften schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die aufzuarbeitenden Textilabfälle können aus gesammelten und sortierten Alttextilien wie sie Rahmen der Altkleidersammlung anfallen, stammen. Diese Textilabfälle werden geschreddert oder anderweitig zu einer Ausgangstextilfasermischung zerkleinert. Zum Abtrennen von Fremdfasern wird die Ausgangstextilfasermischung mit einem methanolischen Lösungsmittel behandelt (S1). Die abgetrennten Zellulosefasern können optional entfärbt

werden, bevor sie einer hydrothermalen Behandlung (S2) unterzogen werden. Der so gewonnene Zellstoff kann dann beispielsweise zu Zellulosefasern weiterverarbeitet werden.

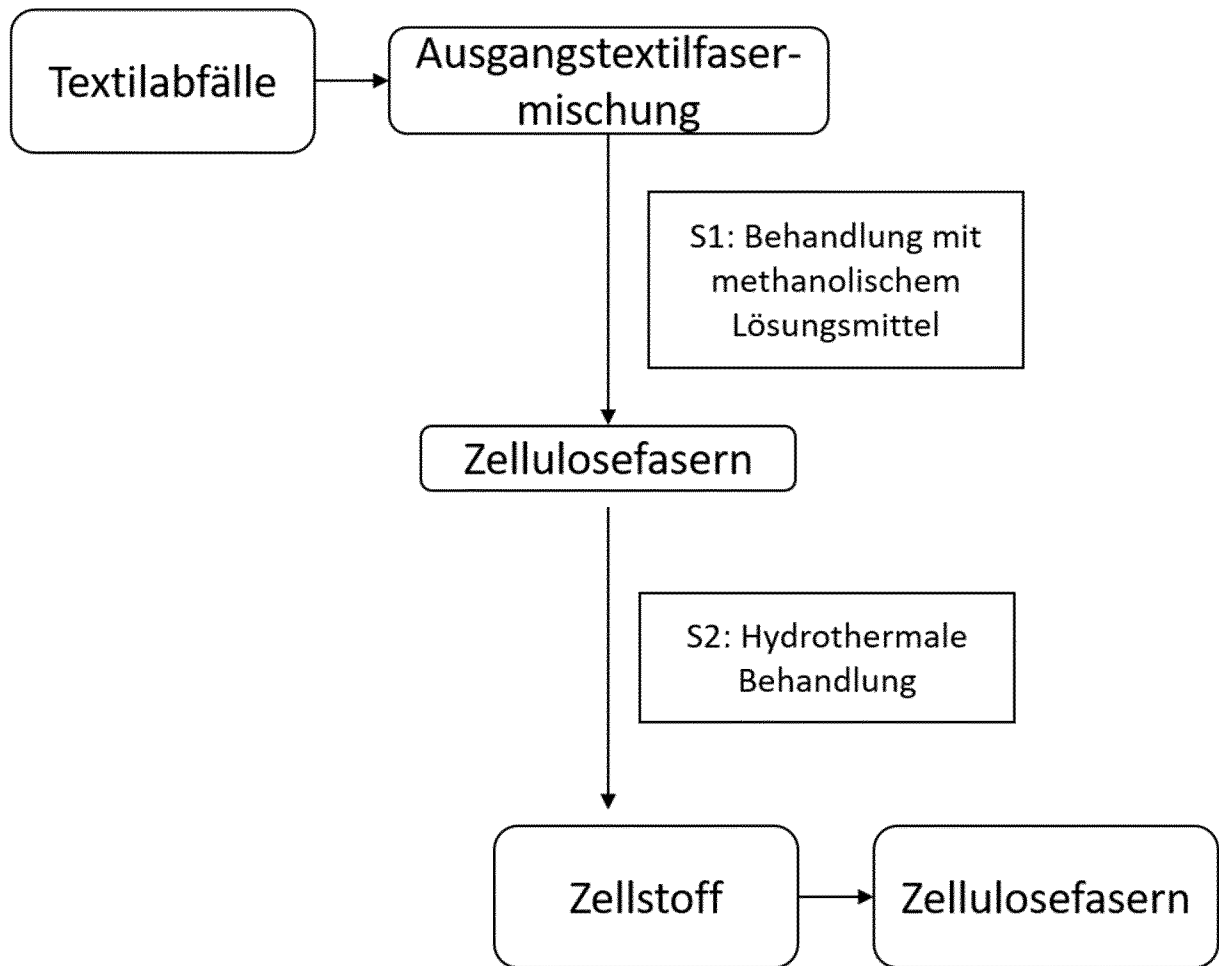
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Textilien umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen einer Ausgangstextilfasermischung umfassend Zellulosefasern und Fremdfasern;
 - b) Separieren der Zellulosefasern und der Fremdfasern durch Behandlung mit einem methanolhaltigen Lösungsmittel; und
 - c) Durchführen einer hydrothermalen Behandlung der Zellulosefasern unter Erhalt des Zellstoffs.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Schritt b) bei einer Temperatur von 160 bis 240 °C, vorzugsweise 170 bis 220 °C, besonders bevorzugt 180 bis 200 °C, und/oder einem Druck von 1,8 bis 8 MPa, vorzugsweise 2,2 bis 5,8 MPa, besonders bevorzugt 2,7 bis 4 MPa, vorzugsweise für eine Dauer von 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten oder 15 bis 120 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 90 Minuten, durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Schritt b) in Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das methanolische Lösungsmittel flüssig oder dampfförmig oder einer Mischung daraus ist.
5. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangstextilfasermischung einen Anteil an natürlichen Fasern, insbesondere Baumwollfasern, von mindestens 10 Gew.-% aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangstextilfasermischung.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Textilfasern aus Textilabfällen stammen.

7. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Methanol an dem methanolhaltigen Lösungsmittel in Schritt b) mindestens 50 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Vol.-%, und insbesondere mindestens 80 Vol.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtvolumen des Lösungsmittels.
8. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Schritt c) bei einer Temperatur von 130 bis 200 °C, vorzugsweise 160 bis 190 °C, und/oder einem Druck von 0,3 bis 1,6 MPa, vorzugsweise 0,6 bis 1,3 MPa, und vorzugsweise für eine Dauer von 1 bis 120 Minuten durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Schritt c) in Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird.
10. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung in Schritt c) mittels flüssigem Wasser oder Wasserdampf oder einer Mischung daraus durchgeführt wird.
11. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) das Verhältnis von Fasern zu Lösungsmittel 1:1 bis 1:20 beträgt und/oder dadurch gekennzeichnet, dass Verhältnis von Fasern zu Wasser in Schritt c) 1:1 bis 1:20 beträgt.
12. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) des Verfahrens weiterhin eine reduktive und/oder oxidative Behandlung vorgelagert ist.
13. Verfahren gemäß wenigstens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren weiterhin einen Schritt der Weiterverarbeitung des erhaltenen Zellstoffs umfasst.
14. Zellstoff erhalten nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Zellstoff gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff eine intrinsische Viskosität von mindestens 400 und/oder maximal 700 mL/g

aufweist, vorzugsweise von 450 bis 600 mL/g, besonders bevorzugt 450 bis 580 mL/g, bestimmt gemäß ISO 5351:2010.

16. Zellstoff gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellstoff einen Weißgrad von 90% aufweist, bestimmt gemäß ISO 11475.
17. Verwendung von Zellstoff gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 16 zur Herstellung von Textilien und/oder Papier und/oder Zelluloseacetat.
18. Zellulosefasern, hergestellt aus einem Zellstoff gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 16.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/072118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>D21C 3/20</i> (2006.01)i; <i>D21C 5/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2019140245 A1 (TYTON BIOSCIENCES LLC [US]) 18 July 2019 (2019-07-18) claims 1-22; example 10	1-18 1-18
Y	WO 2010104458 A1 (KIRAM AB [SE]; STIGSSON LARS [SE]) 16 September 2010 (2010-09-16) Claims 11 and 12	1-18
X	US 2023124761 A1 (FLYNN STACY [US] ET AL) 20 April 2023 (2023-04-20) claims 1-3; example 2	14,17,18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Ponsaud, Philippe Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/072118

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019140245	A1	18 July 2019	AU	2019206607	A1	16 July 2020
				CN	111868316	A	30 October 2020
				CN	117587552	A	23 February 2024
				EP	3737783	A1	18 November 2020
				JP	7201144	B2	10 January 2023
				JP	2021510754	A	30 April 2021
				JP	2023036645	A	14 March 2023
				KR	20200099200	A	21 August 2020
				US	2019218362	A1	18 July 2019
				US	2020095395	A1	26 March 2020
				US	2020407530	A1	31 December 2020
				US	2022348736	A1	03 November 2022
				US	2024327603	A1	03 October 2024
				WO	2019140245	A1	18 July 2019

WO	2010104458	A1	16 September 2010	BR	PI1006661	A2	22 August 2017
				CA	2754521	A1	16 September 2010
				CN	102341413	A	01 February 2012
				EP	2406291	A1	18 January 2012
				EP	3124501	A1	01 February 2017
				ES	2703390	T3	08 March 2019
				JP	5788335	B2	30 September 2015
				JP	2012519784	A	30 August 2012
				PT	2406291	T	28 December 2018
				US	2012000621	A1	05 January 2012
				WO	2010104458	A1	16 September 2010

US	2023124761	A1	20 April 2023	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/072118

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. D21C3/20 D21C5/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

D21C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2019/140245 A1 (TYTON BIOSCIENCES LLC [US]) 18. Juli 2019 (2019-07-18)	1-18
Y	Ansprüche 1-22; Beispiel 10 -----	1-18
Y	WO 2010/104458 A1 (KIRAM AB [SE]; STIGSSON LARS [SE]) 16. September 2010 (2010-09-16)	1-18
	Ansprüche 11,12 -----	
X	US 2023/124761 A1 (FLYNN STACY [US] ET AL) 20. April 2023 (2023-04-20)	14,17,18
	Ansprüche 1-3; Beispiel 2 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2024

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2024

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/072118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2019140245 A1	18-07-2019	AU 2019206607 A1	16-07-2020
		CN 111868316 A	30-10-2020
		CN 117587552 A	23-02-2024
		EP 3737783 A1	18-11-2020
		JP 7201144 B2	10-01-2023
		JP 2021510754 A	30-04-2021
		JP 2023036645 A	14-03-2023
		KR 20200099200 A	21-08-2020
		US 2019218362 A1	18-07-2019
		US 2020095395 A1	26-03-2020
		US 2020407530 A1	31-12-2020
		US 2022348736 A1	03-11-2022
		WO 2019140245 A1	18-07-2019
		WO 2010104458 A1	16-09-2010
CA 2754521 A1	16-09-2010		
CN 102341413 A	01-02-2012		
EP 2406291 A1	18-01-2012		
EP 3124501 A1	01-02-2017		
ES 2703390 T3	08-03-2019		
JP 5788335 B2	30-09-2015		
JP 2012519784 A	30-08-2012		
PT 2406291 T	28-12-2018		
US 2012000621 A1	05-01-2012		
WO 2010104458 A1	16-09-2010		
US 2023124761 A1	20-04-2023		