

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 347 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(21) Anmeldenummer: **95940192.8**

(22) Anmeldetag: **17.11.1995**

(51) Int Cl.7: **D21C 3/00, D21C 5/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/04521

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/19221 (29.05.1997 Gazette 1997/23)

(54) **VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON CELLULOSEFASERMATERIAL AUS CALCIUMPEKTINAT-HALTIGEM, PFLANZLICHEM SUBSTRAT**

METHOD OF OBTAINING CELLULOSE FIBRE MATERIAL FROM A PLANT SUBSTRATE CONTAINING CALCIUM PECTINATE

PROCEDE DE PRODUCTION D'UN MATERIAU DE FIBRES CELLULOSIQUES CONSISTUE D'UN SUBSTRAT VEGETAL CONTENANT DU PECTINATE DE CALCIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IE IT PT SE

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.1998 Patentblatt 1998/36

(73) Patentinhaber: **WINDI WINDERLICH GmbH**
D-20259 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: **COSTARD, Herbert**
D-21629 Neu Wulmstorf (DE)

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CA-A- 1 082 859 DE-A- 4 420 221
US-A- 2 073 682

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 94-207697 XP002008759 & SU,A,1 808 890 (KOSTROM TECHN INST) , 15.April 1993**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 861 347 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat.

[0002] Pflanzliche Substrate werden seit langer Zeit zur Herstellung von Cellulosefasermaterialien verwendet. Ein solches Material ist beispielsweise Zellstoff, der in der Regel aus Holz gewonnen wird und ein wichtiges Handelsprodukt ist, das für die Papierherstellung verwendet wird. Zur Klasse der Cellulosefasern gehören auch sogenanntes Sklerenchym- oder Bastfasern, die das Stützgewebe von Pflanzen wie Halme oder Stämme bilden. Diese Fasern liegen in der Natur immer in Kombination mit Substanzen wie Ligninen und Pektinen vor. Diese Begleitsubstanzen müssen entfernt werden, wenn das Cellulosefasermaterial in einer zur Weiterverarbeitung geeigneten Form gewonnen werden soll.

[0003] Bei den bekannten Verfahren zur Cellulosefasergewinnung wird das eingesetzte pflanzliche Substrat aufgeschlossen, entholzt, entpektiniert und je nach Wunsch gegebenenfalls auch gebleicht. Bei den zur Zeit wichtigsten und in technischem Maßstab zur Zellstoffherstellung eingesetzten Verfahren wird das Rohmaterial mittels Natronlauge aufgeschlossen. Hierbei können unterschiedliche Zusatzchemikalien vorhanden sein. Beispielsweise gibt es den sogenannten Natronaufschluß (NaOH , Na_2CO_3), das Sulfidverfahren (CaO , MgO , NaOH , $\text{NH}_4\text{OH}/\text{SO}_2$) und das Sulfatverfahren (NaOH , Na_2S , Na_2CO_3). Die genannten Chemikalien bilden jeweils die sogenannten "Kochsäuren". Der Aufschluß bewirkt in erster Linie die Entlignifizierung (Entholzung) des Pflanzensubstrats, wobei die in dem Substrat enthaltenen Lignine in eine lösliche Form überführt werden.

[0004] Beispielsweise ist aus der US-A-2 073 682 ein Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasermaterial mit Trinatriumphosphat bekannt.

[0005] Die bekannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß neben der gewünschten Entlignifizierung auch die Cellulosefasern in erheblichem Ausmaß angegriffen werden. Hierdurch wird u.a. die Festigkeit des am Ende gewonnenen Zellstoffs erniedrigt. Auch die Zellstoffausbeute sinkt. Es wird daher nicht nur das Lignin gelöst sondern auch ein Teil der interessierenden Cellulosefasern unerwünschterweise zerstört. Es wird angenommen, daß der Polymerisationsgrad verringert bzw. die Faserlänge verkürzt wird. Ein Teil der Cellulose geht sogar in Lösung.

[0006] Die bekannten Aufschlußverfahren rufen ferner aufgrund der zu entsorgenden Abfallprodukte Probleme hervor, wobei insbesondere die Abwasserfrage ein wichtiger Aspekt ist.

[0007] Neben den Ligninen sind jedoch auch die in den Pflanzensubstraten vorhandenen Pektine und Calciumpektinate zu entfernen, wobei insbesondere die Calciumpektinate in der Regel Schwierigkeiten bereiten.

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat zur Verfügung zu stellen, bei dem die Cellulosefasern nicht geschädigt werden, im Vergleich zu den bekannten Verfahren die Umwelt weniger belastet und die Verfahrensdauer verkürzt werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird durch Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat gelöst, bei dem das pflanzliche Substrat unter Verwendung von Trinatriumphosphat aufgeschlossen und gegebenenfalls gebleicht wird, wobei das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit Borax behandelt wird oder vor dem Aufschließen mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt wird, wobei vorzugsweise Borax in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Wasser vorhanden ist und die Temperatur der Lösung insbesondere 30 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C und bevorzugter 45 °C beträgt.

[0010] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0011] Erfindungsgemäß wird anstelle der in den bisher bekannten Aufschlußverfahren verwendeten und die Cellulosefasern angreifenden Chemikalien (NaOH , Na_2CO_3 ; CaO , MgO , NaOH , $\text{NH}_4\text{OH}/\text{SO}_2$; oder NaOH , Na_2S , Na_2CO_3) nunmehr Trinatriumphosphat eingesetzt.

[0012] Dies hat den Vorteil, daß einerseits die Lignine und Pektine, insbesondere Calciumpektinate, in ausreichendem Ausmaß und vorzugsweise vollständig entfernt werden, andererseits aber die Cellulosefasern im wesentlichen geschont werden, wodurch die Produktqualität ausgesprochen gut ist und die Weiterverarbeitung und Entsorgungsprobleme vereinfacht bzw. vermindert werden.

[0013] Trinatriumphosphat wird üblicherweise zum Enthärten von Wasser wie Kesselspeisewasser, zum Phosphatieren, als Bestandteil von Seifenpulvern und Toilettenseifen, in Geschirrspülmitteln oder als Puffer verwendet.

[0014] Das in dem beanspruchten Verfahren verwendete pflanzliche Substrat ist vorzugsweise aus Pflanzen der Familien Linaceae, Urticaeae oder Moraceae ausgewählt und diese Gruppe umfaßt insbesondere Ölleinen, Faserleinen (Flachs), Nesseln wie Brennesseln, Ramie, Hanf oder Hopfen. Besonders bevorzugt ist Flachs.

[0015] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das pflanzliche Substrat in einer wäßrigen Lösung aufgeschlossen, die vorzugsweise 2,5 bis 20 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält und vorzugsweise 3 bis 10 g, insbesondere 3,5 bis 8,5 g, bevorzugter jedoch 5 bis 7 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält.

[0016] Diese Aufschlußlösung enthält neben dem Aufschlußmittel Trinatriumphosphat vorzugsweise auch ein Dispergiermittel und/oder ein Bleichmittel. Bei

gleichzeitiger Anwesenheit des Bleichmittels in der Aufschlußlösung ist sogar vorteilhafterweise eine Verfahrensverkürzung möglich, da eine spätere, gegebenenfalls gewünschte Bleichung des erhaltenen Cellulosefasermaterials entfallen kann. Die Kostenersparnis hierfür kann beträchtlich sein.

[0017] Als Dispergiermittel ist jedes für diese Zwecke in solchen Aufschlußlösungen geeignete Mittel verwendbar, vorzugsweise wird aber Wasserglas oder ein Tensid bzw. ein Tensidgemisch verwendet, wobei geeignete Tenside und Tensidgemische vorzugsweise anionisches Tensid und gegebenenfalls geringe Zusätze an nichtionischen Komponenten enthalten. Ein geeignetes Tensidprodukt ist beispielsweise Cottoclarin® der Firma Henkel.

[0018] Bei dem Bleichmittel handelt es sich vorzugsweise um Wasserstoffperoxid, das beispielsweise in Form einer 35 %-igen wäßrigen Lösung eingesetzt werden kann. Es sind jedoch auch andere bekannte und zur Cellulosefaserbleichung geeignete Bleichmittel verwendbar.

[0019] Die in der Aufschlußlösung vorhandene Menge an Dispergiermittel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l und bevorzugt 3 g/l. Das Bleichmittel ist in der Aufschlußlösung, falls vorhanden, in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 15 g/l, insbesondere 1 bis 10 g/l und bevorzugt 5 bis 8 g/l zugegen, wobei im Fall von Wasserstoffperoxid in Form einer 35 %-igen wäßrigen Lösung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform auch 8 ml dieser Wasserstoffperoxidlösung pro Liter Aufschlußlösung verwendet werden können.

[0020] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit dem Aufschließen durch das Trinatriumphosphat mit Borax behandelt oder vor dem Aufschließen durch das Trinatriumphosphat mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt. Die bei dieser gleichzeitigen Behandlung oder in dieser Vorbehandlungslösung vorhandene Menge Borax liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l und bevorzugt bei 3 g/l. Die Vorbehandlung des pflanzlichen Substrats mit dieser Lösung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 60° C, bevorzugt 40 bis 50 °C und insbesondere bei 45° C durchgeführt. Diese Vorbehandlung ermöglicht vorteilhafterweise einen höheren Bleichgrad des gewonnenen Cellulosefasermaterials, wobei die Bleichung vorzugsweise gleichzeitig mit dem Aufschluß erfolgt.

[0021] Das Aufschließen des pflanzlichen Substrats kann auch in zwei aufeinanderfolgenden identischen Teilstufen vorgenommen werden. Zwischen diesen Stufen kann der bis dahin gelöste Teil der unerwünschten Cellulosefaserbegleitsubstanzen entfernt werden. Dieses zweistufige Vorgehen erleichtert die weitgehende oder vollständige Entfernung dieser Substanzen.

[0022] Nach dem Aufschließen des pflanzlichen Substrats wird die hierzu verwendete Kochlösung abgelassen und der Rückstand mit Wasser gespült, das vor-

zugsweise eine Temperatur aufweist, die der abgelassenen Lösung entspricht oder etwas niedriger sein kann. Anschließend wird der Behälter mit dem gewaschene Rückstand erneut mit Wasser aufgefüllt, wobei das Wasser beispielsweise mit Trinatriumphosphat auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt sein kann. Auch das zum Spülen verwendete Wasser kann entsprechend behandelt sein.

[0023] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das gewonnene Cellulosefasermaterial anschließend in der auf einen pH-Wert von 8 eingestellten wäßrigen Lösung mit einem Enzym oder Enzymgemisch behandelt. Hierdurch soll hauptsächlich die neben der Cellulose vorhandene Stärke abgebaut werden. Hierfür sind alle diesbezüglich geeigneten Enzyme einsetzbar. Beispielsweise können in einem Enzymgemisch auch Pektasen und Lignasen vorhanden sein.

[0024] Ein geeignetes Enzymprodukt für den Stärkeabbau ist beispielsweise Thermamyl® der Firma Novo Nordisk. Das Enzym oder Enzymgemisch bzw. Enzymprodukt kann in einer Menge von 1 bis 10 ml pro Liter Wasser, insbesondere 2 bis 8 und bevorzugt 3 bis 5 ml pro Liter Wasser verwendet. Nach der Enzymbehandlung wird erneut gespült und das gewonnene Cellulosefasermaterial getrocknet. Der pH-Wert des Wassers kann je nach Bedarf in Abhängigkeit von dem verwendeten Enzym verändert werden. Bei Thermamyl® als Enzym ist ein pH-Wert von 8 bevorzugt.

[0025] In sämtlich verwendeten Behandlungslösungen können auch sonstige übliche Zusatzstoffe vorhanden sein, wobei diese jedoch die gewünschten Wirkungen der Hauptkomponente dieser Lösungen nicht beeinträchtigen sollten und gegebenenfalls deshalb zugelassen sind.

[0026] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die nach oder während des Aufschließens entfernten Pektine und Calciumpektinate in einer Form zurückgewonnen werden können, in der die Gelierfähigkeit weitgehend erhalten geblieben ist.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand eines Beispiels einer bevorzugten Ausführungsform beschrieben.

Beispiel 1

[0028] Es wurden 900 g zu behandelndes pflanzliches Substrat, Flachs in Form von sogenanntem Flachswerg, eingesetzt. Zunächst wurde das Substrat zum Einweichen und zur Vorbehandlung in 9 l einer Lösung gegeben, die 3 g/l Lösung an Borax enthielt. Diese Lösung wurde von 25° C mit einer Rate von 1,5° C/min auf 45° C erwärmt und anschließend 20 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wurde abgelassen und eine wäßrige Lösung zugeführt, die 5 g/l Trinatriumphosphat, 3 g/l Wasserglas und 8 ml/l Wasserstoffperoxidlösung (35 %) enthielt. Diese Lösung hatte ebenfalls eine Temperatur von 45° C. Dann wurde

mit einer Rate von 2° C/min auf 110° C erhitzt und anschließend 60 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Lösung auf eine Temperatur von etwa 80° C abgekühlt und abgelassen. Es wurde zweimal mit Wasser auf das vorherige Volumen aufgefüllt, wobei das Wasser eine Temperatur von 70° C besaß und jeder Spülvorgang (in dem aufgefüllten Bad) 10 Minuten dauerte.

[0029] Nach dem Spülvorgang wurde mit Wasser aufgefüllt, das eine Temperatur von 70° C und einem pH-Wert von 8,0 (Trinatriumphosphat) aufwies und 3 ml/l des Enzyms Thermomyl enthielt. Das zu behandelnde Substrat wurde 30 Minuten lang in diesem Bad belassen. Anschließend wurde zweimal mit Wasser mit einer Temperatur von 45° C gespült und getrocknet.

[0030] Das erhaltene Cellulosefasermaterial wies die folgenden Eigenschaften auf:

- Weißgrad 70 (ISO)
- gute Spinnbarkeit

Beispiel 2

[0031] Anstelle von 5 g/l Trinatriumphosphat und 3 g/l Wasserglas in der Aufschlußlösung wurden 7 g/l Trinatriumphosphat und 3 g/l Cottoclarin® verwendet. Dies hat Vorteile bei der Filtrierung der Abwasserlauge.

[0032] Die Eigenschaften des erhaltenen Cellulosefasermaterials entsprachen denjenigen des Produkts von Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Cellulosefasermaterial aus Calciumpektinat-haltigem, pflanzlichem Substrat, bei dem das pflanzliche Substrat unter Verwendung von Trinatriumphosphat aufgeschlossen und gegebenenfalls gebleicht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat gleichzeitig mit Borax behandelt wird oder vor dem Aufschließen mit einer wäßrigen Boraxlösung vorbehandelt wird, wobei vorzugsweise Borax in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Wasser vorhanden ist und die Temperatur der Lösung insbesondere 30 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C und bevorzugt 45 °C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat ausgewählt ist aus Pflanzen der Familien Linaceae, Urticaeae oder Moraceae und insbesondere aus Ölleinen, Faserleinen (Flachs), Nesseln wie Brennesseln, Ramie, Hanf oder Hopfen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Substrat in einer

Lösung aufgeschlossen wird, die 2,5 bis 20 g, vorzugsweise 3 bis 10 g, insbesondere 3,5 bis 8,5 g und bevorzugt 5 bis 7 g Trinatriumphosphat pro Liter Wasser enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlußlösung außerdem Dispergiermittel und/oder Bleichmittel enthält, wobei das Dispergiermittel vorzugsweise Wasserglas oder ein Tensid bzw. ein Tensidgemisch ist und das Bleichmittel vorzugsweise Wasserstoffperoxid ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel in einer Menge von 0,5 bis 10 g, insbesondere 1 bis 5 g und bevorzugt 3 g pro Liter Aufschlußlösung vorhanden ist und das Bleichmittel in einer Menge von 0,1 bis 15 g, insbesondere 1 bis 10 g und bevorzugt 5 bis 8 g pro Liter Aufschlußlösung vorhanden ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel eine Wasserstoffperoxidlösung (35%) ist und in einer Menge von 8 ml/l vorhanden ist.

Claims

1. Process for obtaining cellulose fibre material from vegetable matter containing calcium pectinate by the vegetable matter being digested using trisodium phosphate and optionally bleached, characterized in that the vegetable matter is simultaneously treated with borax or, prior to the digesting, pretreated with an aqueous borax solution, preferably borax being present in an amount of 0.5 to 10 g, especially 1 to 5 g, preferably 3 g, per litre of water and the temperature of the solution being in particular 30 to 60°C, preferably 40 to 50°C, more preferably 45°C.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the vegetable matter is selected from plants of the families Linaceae, Urticaeae or Moraceae and in particular from oil linen, fibre linen (flax), nettles such as stinging nettles, ramie, hemp or hops.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the vegetable matter is digested in a solution which contains 2.5 to 20 g, preferably 3 to 10 g, especially 3.5 to 8.5 g, more preferably 5 to 7 g, of trisodium phosphate per litre of water.
4. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the digesting solution additionally contains dispersing agents and/or bleaching agents, the dispersing agent preferably being wa-

terglass or a surfactant or surfactant mixture and the bleaching agent preferably being hydrogen peroxide.

5. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the dispersing agent is present in an amount of 0.5 to 10 g, especially 1 to 5 g, preferably 3 g, per litre of digesting solution and the bleaching agent is present in an amount of 0.1 to 15 g, especially 1 to 10 g, preferably 5 to 8 g, per litre of digesting solution.
6. Process according to Claim 5, characterized in that the bleaching agent is a hydrogen peroxide solution (35%) and is present in an amount of 8 ml/l.

férentiellement le peroxyde d'hydrogène.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent de dispersion est mis en oeuvre à raison de 0,5 à 10 g, préférentiellement de 1 à 5 g et plus préférentiellement de 3 g par litre de solution de digestion et en ce que l'agent de blanchiment est mis en oeuvre à raison de 0,1 à 15 g, préférentiellement de 1 à 10 g et plus préférentiellement de 5 à 8 g par litre de solution de digestion.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'agent de blanchiment est une solution de peroxyde d'hydrogène (35 %) et est mis en oeuvre à raison de 8 ml/l.

Revendications

1. Procédé de production d'un matériau à base de fibres de cellulose à partir d'un substrat végétal contenant du pectinate de calcium, où ledit substrat végétal est soumis à une étape de digestion, et le cas échéant est blanchi, par l'utilisation de phosphate trisodique, et caractérisé en ce que le substrat végétal est traité dans le même temps avec du borax, ou est prétraité avec une solution aqueuse de borax avant l'étape de digestion, et où ledit borax est mis en oeuvre de façon préférentielle à raison de 0,5 à 10 g, plus préférentiellement à raison de 1 à 5 g, et de façon particulièrement préférée à raison de 3 g par litre d'eau, et la température de la solution étant préférentiellement de 30 à 60°C, plus préférentiellement de 40 à 50°C et de façon particulièrement préférée de 45°C.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le substrat végétal est choisi parmi les végétaux des familles Linaceae, Urticaeae ou Moraceae et particulièrement parmi les madies cultivées, les lins fibreux (lin), les orties telles que les orties urticantes, la ramie, le chanvre ou le houblon.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le substrat végétal est soumis à une étape de digestion dans une solution contenant de 2,5 à 20 g, préférentiellement de 3 à 10 g, plus préférentiellement de 3,5 à 8,5 g et de façon particulièrement préférée de 5 à 7 g de phosphate trisodique par litre d'eau.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la solution de digestion contient en outre un agent dispersant et/ou un agent de blanchiment, où ledit agent de blanchiment est préférentiellement un silicate de sodium ou un tensioactif, par exemple un mélange de tensioactif, et où ledit agent de blanchiment est pré-