

(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  
6. April 2006 (06.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/034837 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*D21H 21/52* (2006.01) *D21H 17/01* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010421

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. September 2005 (27.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 047 127.4  
27. September 2004 (27.09.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH & CO. KG**  
[DE/DE]; Holzmühle 1, 73494 Rosenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHLOSSER, Harald**  
[DE/DE]; Beim Pfaffenhof 6, 73479 Ellwangen (DE).

(74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10,  
89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CELLULOSE-BASED MATERIAL AND MATERIAL PRODUCED THEREWITH

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES STOFFES AUF CELLULOSEBASIS SOWIE HIERMIT HER-  
GESTELLTER STOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a cellulose-based base material, consisting of the following steps:  
a starting product containing cellulose is mixed with water; the mixture is heated, wherein the product containing cellulose is hy-  
drolyzed; the mixture undergoes a shearing process; in order to comminute the cellulose particles into the nano size range and to  
obtain the base material; the base material is added to another solid or liquid material containing fiber substances.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Basisstoffes auf Cellulose-Basis mit den fol-  
genden Verfahrensschritten: - es wird als Ausgangsmaterial eine cellulosehaltiges Produkt mit Wasser gemischt; - das Gemisch wird  
erhitzt, wobei das cellulosehaltige Produkt hydrolisiert wird; - das Gemisch wird einem Scherprozess unterworfen, um die Cellulose  
Partikel bis zum Erreichen des Nano-Bereiches zu zerkleinern und hiermit den Basisstoff zu erlangen; - der Basisstoff wird einem  
anderen festen oder flüssigen faserstoffhaltigen Material zugegeben.

WO 2006/034837 A2

Verfahren zum Herstellen eines Stoffes auf Cellulosebasis sowie hiermit  
hergestellter Stoff

Die Erfindung betrifft das Gebiet von Stoffen, welche Cellulose oder  
5 umgewandelte Cellulose enthalten. Es betrifft ferner das Gebiet der natürlichen  
und künstlichen Faserstoffe sowie der hieraus gefertigten flächigen Produkte.  
Hierzu gehören in erster Linie Papier und Karton. Diese werden bekanntlich  
vorwiegend aus natürlichen Faserstoffen hergestellt, aber auch aus künstlichen  
Faserstoffen.

10 Qualitativ hochwertige Papiere werden mit einem Strich versehen. Zu diesem  
Zwecke wird auf die fertige Papierbahn sogenannte Streichfarbe aufgetragen. Die  
Streichfarbe besteht im allgemeinen aus einer Dispersion, beispielsweise auf  
Kaolin-Basis. Das Streichen soll verschiedene, unterschiedliche Anforderungen an  
15 das fertige Papier erfüllen. Hierzu gehören die Verbesserung der Bedruckbarkeit,  
der Durchsicht, der Oberfläche, des Flachliegens und anderes mehr.

Diese Anforderungen werden bisher nicht oder nur in ungenügendem Maße erfüllt.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit welchem  
sich ein Stoff erzeugen lässt, der geeignet ist als Zuschlagstoff für die genannten  
Produkte, somit für Papier, Karton und Streichfarben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet Cellulose als Ausgangsmaterial. Als  
Celluloselieferanten kommen Pflanzen aller Art in Betracht, vor allem Holz, aber  
auch Getreidestroh, Bambus, Gräser, Flachs oder Hanf, jegliche Art von nativer  
Cellulose. Die Techniken der Cellulosegewinnung sind bekannt. So werden zum  
30 Beispiel aus Holz Hackschnitzel erzeugt, die Hackschnitzel einem Kochprozess  
unterworfen (nach dem Sulfit- oder Sulfat-Verfahren), wobei Lignine und  
Hemicellulosen gelöst werden und die Cellulosefasern übrigbleiben. Grundsätzlich

ist auch das Herstellen von Faserstoffen als Ausgangsmaterial für die Papier- und Kartonfabrikation durch Schleifen von Holz unter Zugabe von Wasser möglich. Hierbei findet kein Herauslösen des Lignins statt.

5      Gemäß der Erfindung kann die Behandlung des Ausgangsmateriales dessen Kochen unter Zugabe von Säure beinhalten. Es kann aber auch säurefrei gearbeitet werden. Arbeitet man säurefrei, so wird das cellulosehaltige Ausgangsprodukt mit Wasser vermischt und einem Scherprozess unterworfen.

10     Wird mit Säure gearbeitet, so werden die folgenden Verfahrensschritte angewandt:

- die Cellulosefasern werden mit einer Säure gemischt
- das Gemisch wird erhitzt, so dass die Cellulose hydrolisiert wird
- 15     -      die derart entstandene hydrolisierte Cellulose wird durch Zugabe von Wasser bzw. mit/ohne Zerkleinerungshilfsmitteln in eine Dispersion überführt
- die Dispersion wird einem Scherprozess unterworfen, um die Cellulosepartikel zu zerkleinern.

20

Die Zerkleinerung wird bis zum Erreichen des Nano-Bereiches durchgeführt. Das hierbei entstandene Produkt, somit der genannte Basisstoff, liegt in Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 100 my vor, beispielsweise einer Partikelgröße von 1 bis 20 my. Der Basisstoff wird im Folgenden „Nano Disperse Cellulose“ (NDC) genannt.

25

Arbeitet man ohne Säure, so entsteht ein Basisstoff mit Partikeln, die länglich sind. Sie können eine Länge von zwischen 10 und 200 my und eine Dicke von 0,5 bis 15 my haben. Vorzugsweise sind sie ca. 50 my lang und ca. 1 my dick.

30

Der derart gewonnene Basisstoff wird nunmehr dem eingangs genannten faserstoffhaltigen Material zugegeben. Dies kann in fester oder flüssiger Form

geschehen. So kann der Basisstoff der Papierstoffsuspension zugesetzt werden, noch bevor diese zur Papiermaschine gelangt. Der Basisstoff kann aber auch der Streichfarbe zugesetzt werden, bevor diese als Strich auf die Faserstoffbahn aus Papier oder Karton aufgetragen wird.

5

Der genannte Scherprozess lässt sich in einer Vielzahl von Einrichtungen der Papierfabrikation behandeln, beispielsweise in Mahlaggregaten wie Refinern. Der Basisstoff kann teilweise kolloidal beziehungsweise teilweise dispergiert vorliegen.

10

Der Basisstoff kann dem Faserstoff, welcher die Papier- oder Kartonbahn bildet, oder der Streichfarbe, in unterschiedlichen Mengen zugesetzt werden. So ist es denkbar, dass das fertige Papier zwischen 0,1 und 50 % NDC enthält. Im allgemeinen wird der Anteil von NDC am fertigen Papier 0,1 bis 5 Gew.-% betragen.

15

Das erfindungsgemäße NDC lässt sich auch in Kombination mit anderen Stoffen dem Faserstoff zuführen, welcher das flächige Produkt wie Papier oder Karton bildet, oder der Streichfarbe. So kommen Carboxymethylcellulose (CMC) in Betracht, ferner Kaolin, Bindemittel, Cobinder, Verdickungsmittel,

20

Thixotropiermittel, Trägerstoffe und anderes in Betracht.

Versuche mit NDC haben gezeigt, dass sich die folgenden Eigenschaften von flächigen Produkten der genannten Art erzielen lassen:

25

- Erhöhung der Festigkeit
  - Wirkt als organisches wasserunlösliches Pigment
  - Bei Druckpapieren ist die Farbintensität sowie das Druckbild deutlich besser als mit anorganischen Pigmenten
  - Hohe Farbabsorption
- 30
- Thixotrope Eigenschaften, gutes Fließverhalten
  - Gute Verträglichkeit mit anderen Streichfarbpigmenten (nahezu inert)

- Trägerstoff für andere Feststoffe und/oder Flüssigkeiten (anorganische Pigmente, Kationisierungsmittel, Nassfestmittel etc.)
- Keine Migration während der Trocknung (wie bei Hydrokolloiden wie CMC)
- Oberfläche bleibt porös und glatt
- 5 - Schnelle Druckfarben Absorption beim Druck
- Sehr gutes Druckbild, scharf und klar, Offset und Tiefdruck
- Hat innere Oberfläche (Kapillaren)
- Gute Entwässerung und Trocknung möglich
- Teilersatz von Stärke und anorganischen Pigmenten
- 10 - Teilersatz von Bindern und Cobindern
- Glanzsteigernd
- Vermeidung von Blasenbildung (Blistern, Falzbrechen etc.)

Ein wesentlicher Gedanke der Erfindung besteht in der Anwendung des erzeugten  
15 Basisstoffes als Zuschlagstoff für Papier oder Karton. Wesentlich ist, dass der Basisstoff eine durchschnittliche Partikelgröße aufweist, die unter 25 my liegt, vorzugsweise zwischen 10 und 20 my oder zwischen 0,5 und 20 my.

Als Papier kommen in Betracht:

20

#### DRUCK- UND PRESSEPAPIERE

AP-Papiere

Bibeldruckpapier

Bilderdruckpapier

25

Buchdruckpapiere

Chlorfreies Papier

Druckpapier

Dünndruckpapier

Feinpapier

30

Gestrichenes Papier

Graphisches Recyclingpapier

Gussgestrichenes Papier

- Holzfreies Papier
- Holzhaltiges Papier
- Illustrationsdruckpapier
- Kunstdruckpapier
- 5 Kupferdruckpapier
- LWC-Papier
- Maschinengestrichenes Papier
- Magazinpapier
- Naturpapier
- 10 Oberflächengeleimtes Papier
- Offsetpapier
- Recyclingpapier
- Satiniertes Papier
- SC-Papier
- 15 Tiefdruckpapier
- Werkdruckpapier
- Zeitschriftenpapier
- Zeitungsdruckpapier
- 20 BÜRO- UND ADMINISTRATIONSPIAPIERE
- AP-Papiere
- Banknotenpapier
- Bankpostpapier
- Briefumschlagpapier
- 25 Büttenpapier
- Chlorfreies Papier
- Dokumentenpapier
- Durchschlagpapier
- Endlosdruckpapier
- 30 Feinpapier
- Geleimtes Papier
- Graphisches Recyclingpapier

|    |                                                |
|----|------------------------------------------------|
|    | Hadernpapier                                   |
|    | Handgeschöpftes Papier                         |
|    | Hartpostpapier                                 |
|    | Holzfreies Papier                              |
| 5  | Holzhaltiges Papier                            |
|    | Karton                                         |
|    | Karteikarton                                   |
|    | Kohlepapier                                    |
|    | Kopierpapier                                   |
| 10 | Löschpapier                                    |
|    | Luftpostpapier                                 |
|    | Naturpapier                                    |
|    | NCR-Papier                                     |
|    | Offsetpapier                                   |
| 15 | Plakatpapier                                   |
|    | Postkartenkarton                               |
|    | Recyclingpapier                                |
|    | Satiniertes Papier                             |
|    | Schreibpapier                                  |
| 20 | Schreibmaschinenpapier                         |
|    | Selbstdurchschreibepapier                      |
|    | Synthesefaserpapiere                           |
|    | Telefaxpapier                                  |
|    | Thermopapier                                   |
| 25 | Velinpapier                                    |
|    | Vergépapier                                    |
|    | Wasserzeichenpapier                            |
|    | Wertzeichenpapier                              |
| 30 | PAPIER, KARTON UND PAPPE FÜR VERPACKUNGSZWECKE |
|    | AP-Papiere                                     |
|    | Chromoersatzkarton                             |

|    |                                    |
|----|------------------------------------|
|    | Chromopapier                       |
|    | Chromokarton                       |
|    | Duplexkarton                       |
|    | Echt Pergament                     |
| 5  | Etikettenpapier                    |
|    | Faltschachtelkarton                |
|    | Feinpappe                          |
|    | Fettdichtes Papier                 |
|    | Gestrichenes Papier                |
| 10 | Graukarton                         |
|    | Graupappe                          |
|    | Gussgestrichenes Papier            |
|    | Holzkarton                         |
|    | Imprägniertes Papier               |
| 15 | Karton                             |
|    | Kraftliner                         |
|    | Kraftpapier                        |
|    | Krepppapier                        |
|    | Maschinengestrichenes Papier       |
| 20 | Maschinenkarton                    |
|    | Maschinenpappe                     |
|    | Nassfestes und laugenfestes Papier |
|    | Ölpapier                           |
|    | Packpapier                         |
| 25 | Pappe                              |
|    | Pergamentpapier                    |
|    | Pergamin                           |
|    | Sackpapier                         |
|    | Schrenzpapier                      |
| 30 | Seidenpapier                       |
|    | Silikonpapier                      |
|    | Testliner                          |

Triplexkarton

Vollpappe

Wachspapier

Wellpappe

5 Wellenpapier

Wickelpappe

#### HYGIENEPAPIERE

AP-Papiere

10 Chlorfreies Papier

Hygienepapier

Krepppapier

Krepp-Hygienepapier

Küchentücher

15 Tissue-Hygienepapier

Toilettenpapier

#### PAPIER UND PAPPE FÜR TECHNISCHE UND SPEZIELLE VERWENDUNGSZWECKE

20 Aquarellpapier

Buntpapier

Dachpappe

Dekorpapier

Elektroisolierpapier

25 Filtrierpapier

Flammfestes Papier

Fotopapier

Glanzpapier

Imprägniertes Papier

30 Ingrespapier

Kabelpapier

Karosseriepapier

- Kofferpappe
- Kondensatorpapier
- Korrosionsschutzpapier
- Marmorpapier
- 5 Metallpapier
- Papiermaché
- Pappe
- Sicherheitspapier
- Schuhpappe
- 10 Spezialpapiere
- Tapetenroh papier
- Teebeutelpapier
- Transparentpapier
- Vorsatzpapier
- 15 Weichpappen
- Zeichenpapier
- Zigarettenpapier

20 Die Papiere können sogenannte Rohpapiere sein, d. h. frei von irgendwelchen Strichen. Sie können aber auch jeweils einen Strich enthalten. Der erfindungsgemäße Basisstoff kann dem Rohpapier zugegeben sein, oder dem gestrichenen Papier. Im letztgenannten Falle kann der Basisstoff entweder dem Papier selbst, oder dem Strich, oder beiden zugegeben werden.

25 Das Papier kann in bekannter Weise anorganische Füllstoffe enthalten, ferner anorganische Pigmente wie Calciumcarbonat, Kaolin, Titandioxid, Talcum. Das Papier kann auch die üblichen chemischen Additive enthalten, wie Binder, Co-Binder, Streichfarbadditive, Leimungsmittel, Nassverfestiger, Trockenverfestiger, Komplexbildner, Farbmittel, optische Aufheller, Biozide, Dispergiemittel,

30 Entschäumer, Entlüfter, Reinigungsmittel, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Fixiermittel, Flockungsmittel.

Besonders interessant ist die Anwendung der Erfindung bei Hygienepapieren. So kann einem Hygienepapier der erfindungsgemäße Basisstoff zugegeben werden, und zwar in geringen Mengen von wenigen Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Gesamtproduktes, wie auch in einem hohen Prozentsatz. Es ist denkbar, dass ein solches Hygienepapier nur 1, 2, ... 5 Gew.-% an Basisstoff enthält, aber auch über 20 %, beispielsweise 20, 30, 40, 50 und mehr %. Auch kann das Hygienepapier Stoffe zur Körper- und Schönheitspflege enthalten. Solche Stoffe könnten auch beispielsweise dem erfindungsgemäßen Basisstoff beigefügt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Basisstoffes auf Cellulose-Basis mit den folgenden Verfahrensschritten:
  - 5 1.1 es wird als Ausgangsmaterial ein cellulosehaltiges Produkt mit Wasser vermischt;
  - 1.2 das Gemisch wird einem Scherprozess unterworfen, um die Cellulose-Partikel bis zum Erreichen des Nano-Bereiches zu zerkleinern und hiermit den Basisstoff zu erlangen;
  - 10 1.3 der Basisstoff wird einem anderen festen oder flüssigen faserstoffhaltigen Material zugegeben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden weiteren Verfahrensschritte:
  - 15 2.1 die Dispersion wird vor oder während des Scherprozesses erhitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die folgenden weiteren Merkmale:
  - 3.1 das Ausgangsmaterial wird mit einer Säure gemischt;
  - 20 3.2 das Gemisch wird erhitzt, wobei das cellulosehaltige Produkt hydrolisiert wird;
  - 3.3 die derart entstandene mikrokristalline Cellulose wird durch Zugabe von Wasser in eine Dispersion überführt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial aus Holz oder anderen Pflanzen gewonnen wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Scherprozess bis zum Erreichen eines ganz oder teilweisen kolloidalen Zustandes der Cellulose durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolisierte Cellulose in einem Pulper dispergiert.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Scherprozess unter Verwendung eines der folgenden Aggregate durchgeführt wird:
- Knetter
  - Einwellenzerfaserer
  - Homogenisator mit engen Spalten, durch welche die Dispersion oder
  - 10 Suspensions hindurchgedrückt wird
  - Stiftmühle
  - Mahleinrichtung mit Rotor und Stator
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als faserstoffhaltiges Material eines der folgenden Materialien verwendet wird:
- Papier
  - Karton
  - Streichfarbe für Papier oder Karton
  - 20 - Zuschlagstoffe für Papier oder Karton
- wobei die genannten Materialien als feste flächige Gebilde oder in Suspensions- oder Dispersionsform vorliegen.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Papier Etikettenpapier, Druckpapier, LWC-Papier, Kopierpapier, Hygienepapier verwendet wird.
- 30 10. Papier oder Karton oder ein anderes flächiges faserstoffhaltiges Material, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem organischen cellulosehaltigen Stoff mit einer durchschnittlichen Partikelgröße, die kleiner als 20  $\mu\text{m}$  ist.

11. Papier oder Karton oder ein anderer flächiger faserstoffhaltiger Stoff, bei der die durchschnittliche Partikelgröße zwischen 20 und 10 my oder 20 und 5 my liegt.
- 5 12. Flächiges, faserstoffhaltiges Material nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Material Schreib- oder Druck- oder Hygienepapier ist.