



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 409 131 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 915/97  
(22) Anmeldetag: 28.05.1997  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.2001  
(45) Ausgabetag: 27.05.2002

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08B 1/00**  
C08B 16/00

(30) Priorität:  
30.05.1996 DE 19621783 beansprucht.  
21.06.1996 DE 19624867 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 44398149A1

(73) Patentinhaber:  
FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.  
D-80636 MÜNCHEN (DE).  
INSTITUT WLOKIEN CHEMICZNYCH  
90-570 LODZ (PL).  
(72) Erfinder:  
SCHLEICHER HARRY DR.  
TELTOW (DE).  
WEIGEL PETER DR.  
KLEINMACHNOW (DE).  
WETZEL HENDRIK DR.  
HÜNSTETTEN-WALLRABENSTEIN (DE).  
STRUSZCZYK HENRYK  
ZGIERZ (PL).  
CIECHANSKA DANUTA  
LODZ (PL).

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER LÖSLICHKEIT VON CELLULOSE IN WASSERHALTIGEM AMINOXID

**AT 409 131 B**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeit von Cellulose in wasserhaltigem Aminoxid, wobei in Wasser dispergierter Zellstoff mit cellulolytischen Enzymen behandelt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose mit verbesserter Löslichkeit in wasserhaltigem Aminoxid.

Bei der Herstellung von Fasern, Folien und anderen Formen bzw. Gegenständen aus Cellulose nach dem Aminoxidverfahren ist es bisher bekannt, Zellstoff in bestimmten wasserhaltigen tertiären Aminoxiden unter Erhitzen zu lösen. Diese Schmelzlösung wird dann durch Düsen gedrückt, über einen Luftspalt verzogen und in einem Fällmittel, das häufig eine Aminoxidlösung ist, koaguliert.

Probleme treten hierbei dadurch auf, daß sowohl das Aminoxid als auch die darin gelöste Cellulose unter dem Einfluß der erhöhten Temperaturen bei entsprechend erforderlicher Verweilzeit thermisch geschädigt werden. Aus diesem Grunde, aber auch aus ökonomischen und prozeß-technischen Gründen, soll die Cellulose sehr schnell und vollständig in Lösung mit dem Aminoxid gebracht werden.

Hierfür gibt es bereits verschiedene Lösungsansätze.

So wird beispielsweise in der WO 95/11261 A1 vorgeschlagen, eine Suspension aus Cellulose in wäßriger Aminoxidlösung einer Hochkonsistenzmahlung zu unterziehen und anschließend dem Löseprozeß zuzuführen.

Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Eigenschaften der Cellulose in Bezug auf die Löslichkeit in wäßriger Aminoxidlösung kann man der EP 0 356 419 A entnehmen. Danach soll der Zellstoff trocken gemahlen werden, was jedoch bei geringfügigen Abweichungen von den optimalen Mahlbedingungen dazu führt, daß durch die thermische Belastung eine Verhornung der Cellulose erreicht wird, die die Löslichkeit der Cellulose wiederum negativ beeinflusst.

Eine Alkalisierung mit anschließender Regenerierung oder eine hydrothermische Behandlung des Zellstoffes zur Verbesserung der Löslichkeit des Zellstoffes wird von E. Taeger, Ch. Michels und A. Nechwatal in "Das Papier" 45 (1991) 784-788 bzw. in der DD-298 789 A5 vorgeschlagen. Hierfür sind jedoch zusätzliche Verfahrensschritte erforderlich, die den Aufwand erheblich erhöhen.

Die DE 44 39 149 A1 betrifft ein Verfahren zur Cellulosebehandlung von Zellstoff, wobei hier eine direkte Weiterverarbeitung des mit Cellulase behandelten Zellstoffes zur Herstellung der Lösung von Cellulose in wäßrigem Aminoxid vorgeschlagen wird. Zur Durchführung dieses Verfahrens ist es dabei notwendig, daß die Cellulose bei einer vorbestimmten Temperatur mit einem bestimmten pH-Wert mit Enzym vorbehandelt wird, dann eine Abtrennung der Cellulose in einer Flotte erfolgt, und anschließend noch die abgetrennte Cellulose in einer Schmelze mit einem bestimmten Molverhältnis eingetragen wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, Cellulose auf einfache unkomplizierte Weise ohne großen Verfahrensaufwand dahingehend zu behandeln, daß die Löslichkeit in wasserhaltigem Aminoxid verbessert wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im Anspruch 1 enthaltenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich bei Nutzung der in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

Bei dem erfindungsgemäßen Vorgehen wird Zellstoff als Rohmaterial in Wasser dispergiert, bei 20 bis 60°C mit cellulolytischen Enzymen behandelt, die Cellulose ausgewaschen und getrocknet und dann in wasserhaltigem Aminoxid gelöst. Hierfür können Cellulase, Xylanase, Gemische beider Enzyme oder Gemische davon mit anderen Enzymen und Enzymgemische mit einem der beiden Enzyme verwendet werden.

Als eine günstig verwendbare Cellulase hat sich die von *Aspergillus niger* herausgestellt, und eine geeignete Xylanase ist die von *Trichoderma viridae*.

Bei der Enzymbehandlung ist es günstig, die Temperatur, den pH-Wert und die Konzentration so einzustellen, daß eine Enzymaktivität erreicht wird, die oberhalb 0,01 i.U./ml (0.1667 nkat) liegt.

Die Parameter der Enzymbehandlung und der Zeitraum hierfür sollten so eingestellt werden, daß eine Ausbeute von mindestens 85 % an verwendbarer Cellulose erhalten wird.

Der dispergierte Zellstoff sollte einen Anteil von 1 bis 15 %, bevorzugt 3 bis 10 %, im Wasser haben. Die Dispersion wird günstigerweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 40 und 50°C gehalten.

Für die Enzymbehandlung sollte in der Dispersion ein pH-Wert zwischen 3,5 und 7 eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist vorteilhaft dafür geeignet, in den Prozeß der Zellstoffherstellung integriert zu werden, so daß der zusätzliche Verfahrensaufwand und Verfahrens-

stufen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, nicht mehr erforderlich sind.

Der erfindungsgemäß mit Enzymen behandelte Zellstoff kann im Vergleich zu unbehandeltem Zellstoff wesentlich schneller gelöst werden, und die thermische Belastung verringert sich dadurch, so daß die negativen Einflüsse stark eingeschränkt werden.

Zur Erreichung eines Mindestmaßes einer Verbesserung der Löslichkeit ist auch ein Mindestmaß an Enzymeinwirkung erforderlich. Durch die Erhöhung der Enzymaktivität, die Verlängerung der Behandlungszeit, den Temperatur- und pH-Wert-Einfluß wird die Löslichkeit des so behandelten Zellstoffes stark verbessert. Dabei ist jedoch zu beachten, daß ein Maximum erreicht wird und nach Überschreiten dessen die Löslichkeit wieder absinkt. Dieses Maximum ist neben den Bedingungen für die Enzymbehandlung auch vom verwendeten Enzym und dem verwendeten Zellstoff abhängig. Zu beachten ist auch, daß die Enzymeinwirkung neben der Verbesserung der Löslichkeit Einfluß auf die Ausbeute an aktiviertem Zellstoff hat und sich die Ausbeute mit zunehmender Enzymwirkung verringert. Die Enzymbehandlung muß demzufolge unter Beachtung dieser beiden Aspekte optimiert werden.

Nachfolgend soll das erfindungsgemäße Vorgehen an Beispielen näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

10 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 190 g Wasser dispergiert und bei pH 4,8 mit einer aus *Aspergillus niger* IBT-90 hergestellten Cellulase bei einer Enzymaktivität von 2,5 i.U./ml sechs Stunden bei 50 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 89,5 %.

6 g Zellstoff wurden mit 0,06 g Propylgallat und 58,7 g 80%igem wäßrigen N-Methylmorpholin-N-oxid bei 70 °C durch einstündiges Kneten in einem Meßknetzer dispergiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 95 °C erhöht, nach Erreichen dieser Temperatur wurde durch Anlegen eines Vakuums innerhalb von fünf Minuten der Wassergehalt auf den NMMNO-Monohydratwert abgesenkt und dabei der Löseprozeß der Cellulose eingeleitet. Durch Verfolgen von Drehmomentänderung sowie durch Untersuchung von Proben in einem Polarisationsmikroskop erfolgte eine Bewertung des Auflösevorganges. Der enzymbehandelte Zellstoff war nach acht Minuten vollständig aufgelöst, während ein in gleicher Weise ohne Enzymzusatz behandelter Zellstoff sich erst nach 15 Minuten vollständig gelöst hatte.

#### Beispiel 2

10 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 190 g Wasser dispergiert und bei pH 4,8 mit einer aus *Aspergillus niger* IBT-90 hergestellten Cellulase bei einer Enzymaktivität von 2,5 i.U./ml zwei Stunden bei 50 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 96,5 %. Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach neun Minuten vollständig gelöst.

#### Beispiel 3

10 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 190 g Wasser dispergiert und bei pH 4,8 mit einer aus *Aspergillus niger* IBT-90 hergestellten Cellulase bei einer Enzymaktivität von 1 i.U./ml zwei Stunden bei 50 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 98,5 %. Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach 10 Minuten vollständig gelöst.

#### Beispiel 4

9 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 300 g Wasser dispergiert und bei pH 6,5 mit einer handelsüblichen, aus *Trichoderma viride* hergestellten Xylanase bei einer Enzymaktivität von 2,9 i.U./ml vier Stunden bei 40 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 96,5 %.

Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach 11 Minuten vollständig gelöst.

**Beispiel 5**

9 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 300 g Wasser dispergiert und bei pH 6,5 mit einer aus *Trichoderma viride* hergestellten Xylanase bei einer Enzymaktivität von 1,5 i.U./ml vier Stunden bei 40 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 98,5 %. Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach 10 Minuten vollständig gelöst.

**Beispiel 6**

9 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat-Zellstoffes wurden in 300 g Wasser dispergiert und bei pH 6,5 mit einer aus *Trichoderma viride* hergestellten Xylanase bei einer Enzymaktivität von 1,5 i.U./ml zwei Stunden bei 40 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 99,2 %. Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach 8 Minuten vollständig gelöst.

**Beispiel 7**

9 g eines Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffes wurden in 300 g Wasser dispergiert und bei pH 6,5 mit einem Enzymgemisch, bestehend aus einer aus *Trichoderma viride* hergestellten Xylanase bei einer Enzymaktivität von 1,5 i.U./ml und einer aus *Aspergillus niger* hergestellten Cellulase bei einer Enzymaktivität von 1 i.U./ml zwei Stunden bei 40 °C behandelt. Der enzymbehandelte Zellstoff wurde ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 98,2 %. Bei der Herstellung der Cellulose-Aminoxid-Wasser-Lösung entsprechend Beispiel 1 war der enzymbehandelte Zellstoff nach 6 Minuten vollständig gelöst.

**PATENTANSPRÜCHE:**

1. Verfahren zur Verbesserung der Löslichkeit von Cellulose in wasserhaltigem Aminoxid, dadurch gekennzeichnet, daß in Wasser dispergierter Zellstoff bei 20 bis 60 °C mit cellulolytischen Enzymen behandelt, die Cellulose ausgewaschen und getrocknet und dann in wasserhaltigem Aminoxid gelöst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Behandlung Cellulase und/oder Xylanase oder Cellulase und/oder Xylanase enthaltende Enzymgemische verwendet wird/werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulase von *Aspergillus niger* verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Xylanase von *Trichoderma viride* verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Temperatur, pH-Wert und Konzentration so eingestellt werden, daß eine Enzymaktivität oberhalb 0,01 i.U./ml erreicht und die Behandlung in einem Zeitraum durchgeführt wird, daß eine Ausbeute von mindestens 85 % erhalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Zellstoff im Wasser zwischen 1 und 15 %, bevorzugt 3 bis 10 %, eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion bei einer Temperatur zwischen 40 und 50 °C gehalten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein pH von 3,5 bis 7 eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzymbehandlung während der Zellstoffherstellung durchgeführt wird.

**AT 409 131 B**

**KEINE ZEICHNUNG**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55