



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 447 673 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.03.95**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **D21C 9/10**

Anmeldenummer: **90125380.7**

Anmeldetag: **22.12.90**

**Verfahren zum enzymatischen Bleichen von Zellstoffen.**

Priorität: **20.03.90 DE 4008893**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.09.91 Patentblatt 91/39**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**08.03.95 Patentblatt 95/10**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 345 715**  
**WO-A-88/03190**

**PAPIER, DAS.** vol. 44, no. 10A, Oktober 1990,  
**DARMSTADT DE** Seiten V33 - V41; Call, H.P. et  
al.: "Einsatz von lignolytischen Enzymen bei  
der Zellstoff- und Papierherstellung (Biopul-  
ping, Biobleaching)."

**J.P. Casey "Pulp and Paper; Chemistry and  
Chemical Technology"** dritte Auflage, Band  
I, 1980, John Wiley & Sons, New York, Seiten  
651, 652.

Patentinhaber: **LIGNOZYM GESELLSCHAFT  
ZUR HERSTELLUNG UND ZUM VERTRIEB  
VON ENZYMEN mbH**  
**Arnold-Sommerfeld-Ring 28**  
**D-52499 Baesweiler (DE)**

Erfinder: **Call, Hans-Peter Dr.**  
**Heinsberger Str. 14 a**  
**D-52531 Übach-Palenberg (DE)**

Vertreter: **Fitzner, Ulrich, Dr.**  
**Konrad-Adenauer-Platz 17**  
**D-40852 Ratingen-Lintorf (DE)**

**EP 0 447 673 B1**

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).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum enzymatischen Bleichen von Zellstoffen.

Die bisher bekannten biologischen Verfahren zur Zellstoffherstellung arbeiten mit Mikroorganismen, insbesondere mit Pilzen. So ist aus der DE-C-31 10 117 ein Verfahren zur Gewinnung von Zellulose aus Holz oder anderen Pflanzenfasermaterialien bekannt, bei dem die Lignozellulose mit Hilfe von Weißfäulepilzen abgebaut wird. Die mit Mikroorganismen arbeitenden Verfahren haben jedoch erhebliche Nachteile. So ist es bislang nicht möglich, ohne gleichzeitiges Wachstum der Mikroorganismen und ohne Verlust an Cellulose einen Abbau und ein Loslösen des Lignins von seinen Begleitpolymeren (Zellulose) zu erreichen. Durch das gleichzeitige Wachstum des Pilzes treten sehr lange Abbauezeiten auf, die bis zu mehreren Wochen dauern können.

In den letzten Jahren sind wegen der dargestellten Schwierigkeiten des Einsatzes von Mikroorganismen die Verwendungsmöglichkeiten für isolierte Enzymsysteme untersucht worden. Insbesondere wurden die Enzyme des Weißfäulepilzes *Phanerochaete chrysosporium* erforscht und in vielen Einzelheiten aufgeklärt. So ist aus "Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 3. International Conference, Stockholm 1986" bekannt, daß beim Abbau von Lignin das Gleichgewicht der Reaktion auf der Polymerisationsseite liegt, d.h. zellfreie Systeme bauen kein Lignin ab bzw. polymerisieren es.

In der Literatur ist auch seit der Entdeckung der lignolytischen Enzyme beim Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* eine Reihe von enzymatischen Verfahren zum Bleichen von Zellstoff mit lebenden Pilzsystemen und auch von zellfreien Systemen bekannt geworden. Ebenso wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, mit Hämsystemen zu bleichen. Alle diese Systeme benötigen Reaktionszeiten von mehr als 12 Stunden. D.h. allen diesen Systemen sind ein großer Zeitaufwand und hohe Kosten zu eigen. Letzteres trifft insbesondere für die reinen Hämsysteme zu.

Heutzutage wird eine Bleiche noch rein chemisch in mehreren Stufen unter Zusatz von Chlor durchgeführt. Die Chlorbleiche ist aber mit großen Umweltproblemen verbunden. Bei den Bleichverfahren wird im allgemeinen durch Entfernung der beim Kochprozeß zur Ligninentfernung entstandenen chromophoren Restlignin-Kondensationsprodukte die Kappazahl, d.h. der Ligningehalt erniedrigt und so der Zellstoff aufgehellt.

Aus der EP-A-0345715 ist ein Verfahren bekannt, bei dem lignolytische Enzyme zusammen mit Peroxiden zum Abbau von lignocellulosehaltigem Material eingesetzt werden. Die Ergebnisse

dieses Verfahrens sind jedoch noch nicht zufriedenstellend hinsichtlich Bleichwirkung und Bleichzeit.

Aus J.P. Casey "Pulp and Paper; Chemistry and Chemical Technology", dritte Ausgabe, Band I, 1980, John Wiley & Sons, New York, Seiten 651, 652 ist ein rein chemisches Verfahren zum Bleichen bekannt. Aber auch dieses Verfahren ist nicht zufriedenstellend was die Zeit angeht. Auch hinsichtlich der Umwelteinflüsse ist man heute eher bestrebt, biologische oder enzymatische Verfahren einzusetzen, auch wenn die Bleichwirkung und Bleichzeit nicht so gut sind wie in der genannten Literaturstelle.

Aus der WO-A-88/03190 ist ein Verfahren zur Entfernung und/oder Umwandlung von Lignin oder dessen Abbauprodukten aus zellulosehaltigem Material bekannt. Hierbei wird durch Zusatz von Oxidationsmitteln und/oder Reduktionsmitteln und/oder Salzen und/oder phenolischen Verbindungen zu einer sauren, ligninhaltigen Lösung ein Redoxpotential zwischen 200 und 500 mV eingestellt. Durch Zugabe von Enzymen wird die ligninabbauende Reaktion sodann gestartet. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, daß sich durch die Zugabe der angegebenen Substanzen noch keine zufriedenstellende Bleichwirkung erreichen läßt.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum enzymatischen Bleichen von Zellstoffen, bei welchen a) unter gleichzeitiger Zudosierung von Oxidations- und Reduktionsmitteln und Zusatz von Salzen zu einer wässrigen Lösung ein Redoxpotential im Bereich zwischen 200 und 500 mV eingestellt und b) durch Zugabe von lignolytischen Enzymen eine Bleichreaktion gestartet wird zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der wässrigen zellstoffhaltigen Lösung als Salz Kupfer (II) sulfat oder ein Gemisch von Kupfer (II) sulfat mit Mn (II) sulfat. Mn (II) acetat. Fe (II) sulfat. Ti (III) chlorid. Ce (III) nitrat und/oder Ce (IV) amoniumnitrat sowie Komplexbildner zugesetzt werden und die Reaktion unter ständigem Rühren über 15 Minuten bis 2 Stunden aufrechterhalten wird.

Das Redoxpotential liegt vorzugsweise zwischen 250 und 450 mV. Es kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels einer Redoxelektrode ermittelt und mittels eines Reglers und eines Stellgliedes während der gesamten Reaktionszeit durch die Zugabe von Oxidations- und Reduktionsmitteln. Salzen und phenolischen Verbindungen konstant gehalten werden.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid. Sauerstoff und Ozon eingesetzt. Als Reduktionsmittel kommen Ascorbinsäure, Dithionit und Natrium-Bisulfit in Frage.

Als Salz wird der zellstoffhaltigen wässrigen Lösung Kupfer(II) sulfat zugesetzt. Zusätzlich kön-

nen als Salze Mn(II)sulfat. Mn (III)Acetat. Fe(II)-sulfat. Ti(III)chlorid. Ce(III)nitrat und Ce(IV)-amoniumnitrat eingesetzt werden. Ebenso kommen Saize mit den Elementen Zink. Antimon und Blei in Betracht.

Ggf. können der wässrigen zellstoffhaltigen Lösung phenolische Verbindungen zugesetzt werden. Als solche haben sich insbesondere Veratrylalkohole bewährt.

Ferner können der wässrigen zellstoffhaltigen Lösung Fettsäuren z.B. Ölsäuren, Hämverbindungen z.B. Hämoglobin und Bleichreagenzien z.B. Natriumperborat zugesetzt werden. Darüber hinaus kann eine Nachbleiche mit gängigen Bleichmitteln, wie Natriumhypochlorit, O<sub>2</sub>, Chlordioxid, Ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Natriumtionit durchgeführt werden.

Außerdem sei darauf hingewiesen, daß der Zusatz von Komplexbildnern für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens sehr wichtig ist. Als solche werden vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) eingesetzt. Sobald das erforderliche Redoxpotential eingestellt ist, beginnt relativ schnell der Bleichprozeß, der innerhalb weniger Minuten schon beendet sein kann, allerdings mit kaum erniedrigter Kappazahl, welche in Abhängigkeit vom Zellstoffgehalt nach einigen Stunden bis zu 90 % vermindert werden kann.

Zusätzlich zu den genannten Stoffen können der wässrigen zellstoffhaltigen Lösung weitere Substanzen zugesetzt werden. Als solche kommen Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Detergenzien, Tenside und Polysaccharide, wie Glukane und Xanthane in Betracht.

Als Enzyme werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise lignolytische Enzyme eingesetzt. Hierzu zählen unter anderem Phenoloxidasen, Laccasen und Peroxidasen. Die Wirksamkeit des Verfahrens kann durch Einsatz von Pektinase und/oder Hemicellulasen noch erhöht werden. Besonders geeignete lignolytische Enzyme sind solche, die aus dem Weißfäulepilz Phanerochaete chrysosporium gewonnen werden. Der Einsatz solcher Enzyme ist bereits aus den US-A-4 692 413, 4 690 895 und 4 687 741 bekannt. Allerdings werden nach diesen Patentschriften aus speziellen Mutanten aus Phanerochaete chrysosporium gewonnene Enzyme zum Bleichen eingesetzt. Erfindungsgemäß ist dies hingegen nicht erforderlich. Vielmehr können bei Einhaltung der dargestellten Bedingungen alle heute bekannten lignolytischen Enzyme eingesetzt werden. Der Hauptunterschied ist in der Funktion der zudosierten reduzierenden oder oxidierenden Stoffe und Mediatoren, welche als Radikalfänger fungieren, zu sehen. Diese Stoffe verhindern nämlich eine Repolymerisierung des Lignins und ermöglichen dadurch erst einen Ligninabbau in der beschriebenen Weise und Menge

innerhalb der erwähnten kurzen Zeitspanne.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt der pH-Wert gewöhnlich zwischen 2 und 5. Besonders bevorzugt wird ein pH-Wert von 3. Die Temperatur beträgt 20 bis 60° C, vorzugsweise 40° C. Bei Einhaltung der Bedingungen wird unter Zusatz der genannten Stoffe ein Redoxpotential von 200 bis 500 mV eingestellt. Dabei wird dies durch das Verhältnis der verschiedenen zugesetzten Stoffe im Reaktionsgefäß bestimmt. Durch die entsprechende Messung und Regelung der Zugabe der Oxidations- und Reduktionsmittel, der Salze und ggf. der phenolischen Verbindungen kann es während der gesamten Reaktionszeit aufrechterhalten werden.

Mit dem geschilderten Bleichverfahren ist es erstmals gelungen, innerhalb sehr kurzer Zeit (15 Minuten - 2 Stunden) bei physiologischen Temperaturen (40° C) ohne Druck und mit geringsten Zugaben an chemischen Stoffen kostengünstig und vor allem umweltschonend Zellstoffe zu bleichen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit der kontinuierlichen Verfahrensführung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

50 g atro Zellstoff (Sulfatzellstoff) werden in einem Rührgefäß bei 1 % Stoffdichte bei ca. 500 rpm und 40° C gerührt. Der pH-Wert wird mit 1 n HCL auf pH 3 eingestellt. Es werden 0,1 - 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf atro Stoff bezogen, ca.  $2 \times 10^{-5}$  % -  $2 \times 10^{-3}$  % Veratrylalkohol (VA) und 0,1 % EDTA oder DTPA, 0,001 - 0,01 % Kupfer(II)sulfat bezogen auf atro Stoff zugesetzt. Nach Zugabe von 500 - 5000 IU lignolytischer Enzyme (1 IU = Umsatz von 1 nmol VA/min. in Veratrylaldehyd) wird der Bleichprozeß durch gleichzeitige Dosierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Natrium-Bisulfit-Lösung in Gang gesetzt. Hierbei wird das Redoxpotential von ca. 400 mV aufrechterhalten. Nachdem der Prozeß eingeleitet ist, wird dieser für 2 Stunden fortgesetzt. Die Steuerung und Regelung des Prozesses wird mittels einer Redoxelektrode und einer Pumpensteuerung durchgeführt.

## Patentansprüche

### 1. Verfahren zum enzymatischen Bleichen von Zellstoffen, bei welchen

a) unter gleichzeitiger Zudosierung von Oxidations- und Reduktionsmitteln und Zusatz von Salzen zu einer wässrigen Lösung ein Redoxpotential im Bereich zwischen 200 und 500 mV eingestellt und

b) durch Zugabe von lignolytischen Enzymen eine Bleichreaktion gestartet wird,

**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen zellstoffhaltigen Lösung als Salz Kupfer (II) sulfat oder ein Gemisch von Kupfer (II) sulfat mit

Mn (II) sulfat, Mn (II) acetat, Fe (II) sulfat, Ti (III) chlorid, Ce (III) nitrat und/oder Ce (IV) ammoniumnitrat sowie Komplexbildner zugesetzt werden und die Reaktion unter ständigem Rühren über 15 Minuten bis 2 Stunden aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Komplexbildner Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA) oder Diethylenetriamin-pentaessigsäure (DTPA) eingesetzt werden. 10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß zur wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung Polysaccharide zugesetzt werden. 15
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß die Polysaccharide Glukane und/oder Xanthan sind. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung Detergenzien zugesetzt werden. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung Tenside zugesetzt werden. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung Fettsäuren zugesetzt werden. 35
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Fettsäuren Ölsäuren eingesetzt werden. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung Hämverbindungen zugesetzt werden. 45
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Hämverbindung Hämoglobin eingesetzt werden. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als lignolytische Enzyme Ligninperoxidasen und Laccasen eingesetzt werden. 55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß zur Einstellung des Redoxpotentials zusätzlich phenoli-

sche Verbindungen der zellstoffhaltigen wässrigen Lösung zugesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als phenolische Verbindung Veratrylalkohol eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu den lignolytischen Enzymen Pektinasen und/oder Hemicellulasen eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert zwischen 2 und 5 liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert 3 beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur zwischen 20 und 60 ° C liegt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur bei 40 ° C liegt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß Natriumhypochlorit der Reaktionslösung zugesetzt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß der wässrigen, zellstoffhaltigen Lösung zusätzlich Bleichreagenzien beigegeben werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß als Bleichreagenz Natriumperborat eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß nach Abschluß der Reaktion mit NaOH und/oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22,  
**dadurch gekennzeichnet**, daß zum Nachbleichen Natriumhypochlorit, Chlor, Chlordioxid, O<sub>2</sub>, Ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Natriumdithionit verwendet werden.

#### Claims

1. A process for enzymatical bleaching of pulps, wherein

- a) a redox potential in the range between 200 and 500 mV is adjusted while metered addition of oxidants and reductives and the addition of salts to an aqueous solution takes place simultaneously,  
b) a bleaching reaction is started by adding lignolytical enzymes,  
characterised in that  
as salts copper(II)sulphate or a mixture of copper(II)sulphate with Mn(II)sulphate, Mn(II)-acetate, Fe(II)sulphate, Ti(III)chloride, Ce(III)-nitrate and/or Ce(IV)ammonium nitrate are added together with complexing agents to the aqueous solution containing pulp, and the reaction is maintained for a period of 15 minutes up to 2 hours during which time it is constantly stirred.
2. A process according to claim 1,  
characterised in that ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) or diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) is used as complexing agent.
  3. A process according to claim 1 or 2,  
characterised in that polysaccharides are added to the aqueous solution containing pulp.
  4. A process according to claim 3,  
characterised in that the polysaccharides are glucanes and/or xanthane.
  5. A process according to any of the claims 1 to 4,  
characterised in that detergents are added to the aqueous solution containing pulp.
  6. A process according to any of the claims 1 to 5,  
characterised in that surface-active agents are added to the aqueous solution containing pulp.
  7. A process according to any of the claims 1 to 6,  
characterised in that fatty acids are added to the aqueous solution containing pulp.
  8. A process according to claim 7,  
characterised in that oleic acids are used as fatty acids.
  9. A process according to any of the claims 1 to 8,  
characterised in that haeme compounds are added to the aqueous solution containing pulp.
  10. A process according to claim 9,  
characterised in that haemoglobin is used as
  - haeme compound.
  11. A process according to any of the claims 1 to 10,  
characterised in that lignine peroxidases and laccases are used as lignolytical enzymes.
  12. A process according to any of the claims 1 to 11,  
characterised in that phenolic compounds are additionally added to the aqueous solution containing pulp for the purpose of adjusting the redox potential.
  13. A process according to claim 12,  
characterised in that veratryl alcohol is used as the phenolic compound.
  14. A process according to any of the claims 1 to 13,  
characterised in that pectinases and/or hemi-cellulases are used in addition to the lignolytical enzymes.
  15. A process according to any of the claims 1 to 14,  
characterised in that the pH value is between 2 and 5.
  16. A process according to any of the claims 1 to 15,  
characterised in that the pH value is 3.
  17. A process according to any of the claims 1 to 16,  
characterised in that the temperature is between 20 and 60 ° C.
  18. A process according to any of the claims 1 to 17,  
characterised in that the temperature is 40 ° C.
  19. A process according to any of the claims 1 to 18,  
characterised in that sodium hypochlorite is added to the reacting solution.
  20. A process according to any of the claims 1 to 19,  
characterised in that bleaching reagents are additionally added to the aqueous solution containing pulp.
  21. A process according to claim 20,  
characterised in that sodium perborate is used as bleaching reagent.

22. A process according to any of the claims 1 to 21,  
characterised in that an extraction is carried out by means of NaOH and/or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after the reaction is completed.

5

23. A process according to any of the claims 1 to 22,  
characterised in that sodium hypochlorite, chlorine, chlorine dioxide, O<sub>2</sub>, ozone, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and sodium dithionite are used for the after-bleach.

10

### Revendications

1. Procédé de blanchiment enzymatique de cellulose, dans le cas duquel

15

a) est ajusté un potentiel redox dans la gamme allant de 200 et 500 mV tout en ajoutant des agents d'oxydation et de réduction ainsi que des sels à une solution aqueuse et

20

b) est déclenchée une réaction de blanchiment par l'addition d'enzymes lignolytiques, caractérisé par le fait que le sel ajouté à la solution aqueuse et contenant de la cellulose est du sulfate cuivrique ou un mélange de sulfate cuivrique et de sulfate manganéux, d'acétate manganéux, de sulfate ferreux, de trichlorure de titane, de nitrate céreux et / ou de nitrate céreux d'ammonium, que l'on additionne de surplus un complexant et que la réaction est maintenue pour une durée comprise entre 15 minutes et 2 heures tout en remuant en permanence.

25

30

35

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le complexant utilisé est du éthylènediamine-tetraacide acétique (EDTA) ou bien du diéthylènetriamine - pentaacide acétique (DTPA).

40

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose des polysaccharides.

45

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les polysaccharides ajoutés sont des glucanes et / ou du xanthane.

50

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose des détergents.

55

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose

des agents de surface.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose des acides gras.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les acides gras ajoutés sont des acides oléiques.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose des combinaisons hèmes.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise en tant que combinaison hème de la hémoglobine.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on utilise en tant qu'enzymes lignolytiques des peroxydases de lignine ainsi que des laccases.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose de surplus des combinaisons phénoliques pour l'ajustement du potentiel redox.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la combinaison phénolique ajoutée est de l'acool de vératryle.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'on additionne en sus des enzymes lignolytiques, des pectinases ainsi que / ou des hémicellulases.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que la valeur pH est comprise entre 2 et 5.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que la valeur pH est de 3.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la température est comprise entre 20 et 60 °C.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que la température est de 40 °C.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que l'on additionne à la

solution réactionnelle de l'hypochlorite de sodium.

- 20.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution aqueuse et contenant de la cellulose en sus des réactifs de blanchiment. 5
- 21.** Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que le réactif utilisé est du peroxyhydrate de métaborate de sodium. 10
- 22.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait qu'après avoir terminé la réaction, on extrait avec du NaOH ainsi que / ou du  $H_2SO_4$ . 15
- 23.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé par le fait que l'on utilise pour effectuer un deuxième blanchiment du chlorite de sodium, du chlore, du dioxyde de chlore, du  $O_2$ , de l'ozone, du  $H_2O_2$  ainsi que du dithionite de sodium. 20

25

30

35

40

45

50

55