

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 688 534 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.08.2006 Patentblatt 2006/32

(51) Int Cl.:
D21C 5/00 (2006.01) D21H 17/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05002073.4**

(22) Anmeldetag: **02.02.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(71) Anmelder: **Wolff Cellulosics GmbH & Co.KG**
29656 Walsrode (DE)

(72) Erfinder:
• **Engelhardt, Jürgen, Dr.**
29683 Bad Fallingb. (DE)
• **Krüger, Christa, Dr.**
29640 Schneverdingen (DE)

- **Schröder, Nils , Dr.**
29683 Bad Fallingb. (DE)
- **Busse, Tilmann**
20257 Hamburg (DE)
- **Puls, Jürgen, Dr.**
21465 Reinbek (DE)
- **Saake, Bodo, Dr.**
21033 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: **Lütjens, Henning**
Bayer MaterialScience AG
Law and Patents
Patents and Licensing
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Verwendung von Arabinoxylanen in der Papierherstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Arabinoxylanen als Additiv in der Papierherstellung.

EP 1 688 534 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Arabinoxylanen als Additiv in der Papierherstellung.

[0002] Die mechanischen Eigenschaften von Papier werden durch eine Reihe unterschiedlicher Parameter chemischer und physikalischer Natur beeinflusst. Mehrere Theorien zur Erklärung der Reißfestigkeits-Eigenschaften von Papier wurden vorgeschlagen, die meisten davon betonen die besondere Relevanz der Faser-Faser-Bindung. Unter den am häufigsten zitierten ist die Theorie, welche die Faktoren der Zwischenfaserbindungskraft der gebundenen Fläche und der Faserlänge beinhaltet.

[0003] Allgemeine Übereinstimmung herrscht darüber, dass die nativ im Zellstoff vorhandenen Hemicellulosen die Reißfestigkeit verbessern und zur Bildung stärkerer Faserbindungen beitragen. Diese Hemicellulosen werden aber je nach Rohstoff und Holzaufschlussverfahren während der Zellstoffherzeugung stark verändert und zu einem erheblichen Prozentsatz zerstört.

[0004] Der Einsatz von Xylanen als Additiv in der Papierherstellung ist grundsätzlich bekannt. So beschrieben Naterova et al. (Papir a celuloza, 41, (7-8), V23-V30, 1986) den Zusatz von Maisxylanen zu Packpapier. Dabei konnte durch Zusatz von 2 % Xylan die Biegefestigkeit um 172 % gesteigert werden.

[0005] DE 44 09 372 A1, US 5 810 972, und WO 2004/031477 A1 beschreiben den Zusatz von hochgemahlenem Birkenzellstoff und Lenzing-Xylan im Bereich von 0,005 bis 0,14 % WO 2004/031477 A1) bzw. 0,15 bis 1,5 % (US 5 810 972, DE 44 09 372 A1) zu Tissue Produkten. Dabei wird eine positive Wirkung der Xylane bzw. des xylanreichen hochgemahlenen Birkenzellstoffs auf die Weichheit des Tissue Produktes und das Verhalten der Papierbahn am Trockenzylinder beschrieben. Die Bruchfestigkeit konnte in Maschinenrichtung um 15 bis 73 % und quer zur Laufrichtung um 17 bis 90 % gesteigert werden. Angeblich wurde auch das Verhalten in der Trockenpartie positiv beeinflusst, was aber nicht numerisch erfasst werden konnte, sondern nach der Erfahrung des Papiermachers beurteilt wurde.

[0006] In den oben genannten Anmeldungen wird der Einsatz von Xylanen aus dem Rohstoff Holz und seinen Folgeprodukt Zellstoff besprochen. Insbesondere wird der Einsatz von Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylan aus Laubholz und von aus Arabino-4-O-Methylglucuronoxylan aus Nadelholz genannt. Die Beispiele zum Einsatz von Xylanen benennen das Lenzing-Xylan. Dieses Produkt wird durch alkalische Extraktion von Buchenholzzellstoff im Viskoseprozess gewonnen und weist nur geringe Polymerisationsgrade von etwa 35 auf.

[0007] Es sind demnach verschiedene Xylane auf ihre Eigenschaften für die Fasereigenschaften oder als Papieradditiv untersucht worden. Die genannten Arbeiten zeigen aber, dass eine Verbesserung der Reißlänge mit einer Abnahme anderer Festigkeitseigenschaften oder einer nicht akzeptablen Verschlechterung der optischen Eigenschaften einhergeht.

[0008] Es besteht daher weiterhin Bedarf an einem kostengünstigen Papieradditiv, das eine Verbesserung der Papiereigenschaften, insbesondere der Festigkeiten, des Bulks und der optischen Eigenschaften bewirkt.

[0009] Es wurde nun überraschend festgestellt, dass der Zusatz von Arabinoxylanen zur Pülpe während der Papierherstellung eine deutliche Verbesserung der Papiereigenschaften ermöglicht. Durch den Einsatz von Arabinoxylan werden die Reißlänge, die Durchreißfestigkeit und auch der Bulk d.h. das Volumen der Papiere verbessert. Durch die Verbesserung des Bulks werden zusätzlich zu den Festigkeitseigenschaften auch die optischen Eigenschaften der Papiere verbessert. Überraschenderweise wird im Vergleich zu anderen Xylanen wie 4-O-Methylglucuronoxylan aus Laubhölzern oder den Lenzing-Xylanen eine deutlich höhere Verbesserung der Papiereigenschaften erreicht.

[0010] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Arabinoxylanen als Additiv in der Papierherstellung.

[0011] Geeignete Arabinoxylane sind Polysaccharide die beispielsweise in verschiedenen Einjahrespflanzen und landwirtschaftlichen Reststoffen wie z.B. Haferspelzen, Stroh oder Mais enthalten ist. Die Arabinoxylane, können mit den unterschiedlichsten Extraktionstechniken z.B. mit Wasser, Dampf oder Lösungsmitteln unter Einsatz von verschiedensten Hilfschemikalien sowie durch enzymatische Isolierungs- und Reinigungsschritte gewonnen werden. Vorzugsweise finden alkalisch extrahierte Arabinoxylane und insbesondere Arabinoxylane aus Haferspelzen Verwendung, die z.B. durch Extraktion der Haferspelzen mit wässriger alkalischer Lösung unter Gewinnung eines alkalischen Extrakts und nachfolgende Fällung des alkalischen Extrakts in einem Fällbad aus Wasser und einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit A, wobei der alkalische Extrakt vor der Fällung nicht neutralisiert wird, erhalten werden können.

[0012] Die Besonderheit der Arabinoxylane aus Haferspelzen im Vergleich zu den Xylanen aus Laubholz und Nadelholz besteht darin, dass diese eine vergleichsweise hohe Anzahl an Arabinose-substituenten aufweisen aber nicht die in Laub- und Nadelholzxylanen auftretenden 4-O-Methylglucuronsäuren. Im Vergleich zu Xylanen aus Zellstoffen wie dem Lenzing-Xylan, weisen die Arabinoxylane eine sehr viele höhere Kettenlänge auf.

[0013] Unter Arabinoxylanen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Xylane verstanden, die an ihrer Hauptkette 5 bis 20 % (w/w, bezogen auf Gesamtprobe), bevorzugt 7 bis 15 %, besonders bevorzugt 8 bis 13 % Arabinose-Substituenten, und weniger als 5 %, bevorzugt weniger als 2 %, besonders bevorzugt weniger als 1 % 4-O-Methylglucuronsäure-Substituenten tragen (chromatographische Zuckerbestimmung nach saurer Hydrolyse).

[0014] Arabinoxylane, die durch Extraktion von Haferspelzen mit wässriger alkalischer Lösung unter Gewinnung eines

alkalischen Extrakts und nachfolgende Fällung des alkalischen Extrakts in einem Fällbad aus Wasser und einer mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit A, wobei der alkalische Extrakt vor der Fällung nicht neutralisiert wird, erhalten werden, sind besonders bevorzugt. Solche Arabinoxylane weisen auch nach einer eventuellen Bleichstufe üblicherweise Kettenlängen von mindestens 100 auf. Zumeist liegen die Kettenlängen dieser Arabinoxylane im Bereich

120 bis 240.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zellstoffpülpe umfassend das Kontaktieren einer konzentrierten Lösung oder Suspension eines Arabinoxylans mit Zellstoff oder einem Stoffsystem, welches Zellstoff enthält.

[0016] In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Arabinoxylan-Lösung oder -Suspension vor der Blattbildung zur Fasersuspension zugesetzt. Die Wirkung des Arabinoxylans erfolgt auch in Kombination mit anderen Papierchemikalien, die vor, nach oder gemeinsam mit dem Arabinoxylan in den Faserstoff eingebracht werden. Dadurch ist der Einsatz von Arabinoxylan für die verschiedensten Produkte der Papierindustrie vorteilhaft.

[0017] Übliche andere Papierchemikalien sind beispielsweise Nassfestmittel, Füllstoffe, Retentionsmittel, Fixiermittel, Entschäumer, Entlüfter, Leimungsmittel, Optische Aufheller und Farbmittel.

[0018] Eine homogene Lösung oder Suspension des Arabinoxylans kann beispielsweise durch starke mechanische Belastung wie Rühren, durch Temperatureinwirkung oder mit Hilfe von Chemikalien, vorzugsweise basischen Chemikalien wie Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, vorzugsweise NaOH, erreicht werden. Die Konzentration der Arabinoxylan-Lösung oder -Suspension kann in einem weiten Bereich von 0,1 % bis 40 % (w/w) variiert werden. Bevorzugt ist der Bereich von 0,1 bis 25 % (w/w), besonders bevorzugt der Bereich von 0,5 % bis 10 % (w/w).

[0019] Die Arabinoxylan-Lösung oder -Suspension kann dann mit dem Zellstoff und den gewünschten Papierhilfsmitteln und Additiven in hoher Stoffdichte (Feststoffgehalt) von bis zu 20 % inkubiert werden, bevor der Zellstoff in den Stoffauflauf der Papiermaschine gelangt. Dann können durch Abpressen der überstehenden Lösung eventuell nicht adsorbierte Chemikalien für den nächsten Ansatz verwendet werden.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der Zellstoff im Stoffauflauf, d.h. unmittelbar vor dem Eintritt in die Maschine zur Papierherstellung mit den Additiven und der Arabinoxylan-Lösung oder -Suspension in beliebiger Reihenfolge vermischt werden. Die Zugabe des Arabinoxylans im Stoffauflauf erzielt dabei in der Regel bessere Ergebnisse als die vorherige Inkubation mit dem Zellstoff.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird Arabinoxylan-Lösung oder -Suspension zur Zellstoffsuspension vor der Mahlung der Zellstofffasern zugegeben.

[0022] Zumeist wird in einer Produktformulierung nach Erreichen einer optimalen Einsatzmenge durch eine weitere Erhöhung des Arabinoxylaneinsatzes keine weitere Steigerung der Festigkeiten und des Bulks bewirkt. Die optimale Einsatzmenge ist davon abhängig, welche anderen Papierhilfsmittel in der Masse eingesetzt werden, so dass die Einsatzmenge des Arabinoxylans bezogen auf Zellstoff in einem weiten Bereich von 0,1 % bis zu 40 % (w/w) betragen kann. Vorzugsweise werden aber Einsatzmengen zwischen 0,5 und 10 % Arabinoxylan verwendet. Zumeist wird bei Einsatz von Papieradditiven bereits bei geringeren Arabinoxylankonzentrationen das Optimum der Festigkeitssteigerungen erreicht.

[0023] Die Erfindung wird im folgenden durch einige Ausführungsbeispiele verdeutlicht, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiele

[0024] In den nachfolgenden Beispielen sind, soweit nicht anders vermerkt, die Zusammensetzungen der Xylane angegeben als % w/w bezogen auf Gesamtprobe, erhalten durch chromatographische Zuckerbestimmung nach saurer Hydrolyse

4-O-Methylglucuronsäure

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0025] Ein Arabinoxylan aus Haferspelzen (9,5 % Arabinose, <1 % 4-O-Methylglucuronsäure, DP ca. 160) wurde unter Bildung einer 5-%igen Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. 20 g Nadelholz-Sulfitzellstoff wurden in Wasser suspendiert und mit der Xylanlösung in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen versetzt. Für Versuche mit höheren Einsatzmengen an Xylanlösung wurden jeweils entsprechend geringere Wassermenge zur Suspendierung des Zellstoffs eingesetzt. Nach Zugabe der Xylan-Suspensionen betrug die Stoffdichte des Zellstoffs jeweils 7,1 %. Die Versuchsansätze wurden jeweils für 2 h bei 50°C inkubiert. Nach der Inkubation wurde der Zellstoff über eine Nutsche abgesaugt.

[0026] Der Zellstoff wurde dann nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle 2,5 min gemahlen und Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen method) erzeugt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974).

Tabelle 1

Menge Arabinoxylan in % (w/w) bzg. auf Zellstoff	Reißlänge (km)
0 (Referenz)	2734
7,5	3473
22,5	3935
37,5	4199

[0027] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass gegenüber dem Referenz-Zellstoff ohne Xylaneinsatz die mit Arabinoxylan aus Haferspelzen behandelten Zellstoffe erheblich höhere Festigkeiten aufweisen. Die Reißlänge steigt dabei mit steigendem Xylaneinsatz an. Die höchste Steigerung der Reißlänge durch Zugabe von Arabinoxylan aus Haferspelzen beträgt 1465 m.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0028] Ein 4-O-Methylglucuronoxylan aus Birkenholz (keine Arabinose-Seitenketten, 8,8 % molares Verhältnis 4-O-Methylglucuronsäure bezogen auf Xyloseeinheiten, bestimmt per ¹H-NMR, DP ca. 95) wurde als 5-%ige Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. 20 g Nadelholz-Sulfitzellstoff wurden in Wasser suspendiert und mit der Xylanlösung versetzt. Für Versuche mit höheren Einsatzmengen an Xylanlösung wurden jeweils entsprechend geringere Wassermengen zur Suspendierung des Zellstoffs eingesetzt. Nach Zugabe der Xylan-Suspensionen betrug die Stoffdichte des Zellstoffs jeweils 7,1 %. Die Versuchsansätze wurde jeweils für 2 h bei 50°C inkubiert. Nach der Inkubation wurde der Zellstoff über eine Nutsche abgesaugt.

[0029] Der Zellstoff wurde dann nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle 2,5 min gemahlen und Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen method) erzeugt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974).

Tabelle 2

Menge 4-O-Methylglucuronoxylan in % (w/w) bzg. auf Zellstoff	Reißlänge (km)
0 (Referenz)	2734
7,5	2983
22,5	3126
37,5	3189

[0030] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass das 4-O-Methylglucuronoxylan aus Birkenholz nur eine sehr geringe Steigerung der Festigkeiten bewirken kann. Die Wirkung dieses Xylanes beträgt weniger als 31 % der Wirkung des Arabinoxylans aus Haferspelzen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0031] Das Lenzing-Xylan aus Buchenholzzellstoff (keine Arabinose-Seitenketten, ca. 1 % 4-O-Methylglucuronsäure, DP ca. 35) wurde als 5-%ige Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. 20 g Nadelholz-Sulfitzellstoff wurden in Wasser suspendiert und mit der Xylanlösung versetzt. Für Versuche mit höheren Einsatzmengen an Xylanlösung wurden jeweils entsprechend geringere Wassermengen zur Suspendierung des Zellstoffs eingesetzt. Nach Zugabe der Xylan-Suspensionen betrug die Stoffdichte des Zellstoffs jeweils 7,1 %. Die Versuchsansätze wurde jeweils für 2 h bei 50°C inkubiert. Nach der Inkubation wurde der Zellstoff über eine Nutsche abgesaugt.

[0032] Der Zellstoff wurde dann nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle 2,5 min gemahlen und Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen method) erzeugt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974).

[0033] Die Daten in Tab. 3 zeigen, dass das "Lenzing-Xylan" aus Buchenholzzellstoff nur eine sehr geringe Steigerung der Festigkeiten bewirken kann. Die Wirkung dieses Xylanes beträgt nur 36 % der Wirkung des Arabinoxylans aus Haferspelzen.

Tabelle 3

Menge Lenzing-Xylan in % (w/w) bzgl. auf Zellstoff	Reißlänge (km)
0 (Referenz)	2734
7,5	3010
22,5	3000
37,5	3260

Beispiel 4

[0034] Ein Arabinoxylan (9,5 % Arabinose, <1 % 4-O-Methylglucuronsäure, DP ca. 160) aus Haferspelzen wurde als 5-%ige Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. Ein Nadelholz-Sulfzellstoff wurde dann nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle 2,5 min gemahlen und Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen method) erzeugt. Die Arabinoxylanlösungen wurden dabei jeweils in der Bütte zugegeben, die für die Portionierung der Suspension für die einzelnen Prüfblätter eingesetzt wird. In der Bütte werden jeweils 16 g Zellstoff in einer Gesamtfüssigkeit von 6,67 l mit einer Stoffdichte von 0,24 % egalisiert. Die Arabinoxylanlösung wurde entsprechend der jeweils Einsatzmenge zugegeben. Nach 5 min erfolgte die Portionierung und die Bildung der Prüfblätter. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974).

Tabelle 4 Einfluss von Arabinoxylan aus Haferspelzen auf die Reißlänge von Nadelholz-Sulfzellstoff Der Arabinoxylaneinsatz erfolgte bei einer Stoffdichte von 0,24 % nach der Mahlung des Zellstoffes

Arabinoxylaneinsatz % (w/w) bzgl. auf Zellstoff	Reißlänge (km)
Referenz	2830
4,7	3759
9,4	4216
28,1	4031

[0035] Die Reißlänge kann durch die Zugabe von Arabinoxylan aus Haferspelzen gegenüber dem Referenzversuch um mehr als 1000 m verbessert werden. Bei diesem Zugabemodus können die Festigkeitssteigerungen bereits bei geringeren Einsatzmengen des Arabinoxylans erreicht werden.

Beispiel 5

[0036] Ein Arabinoxylan aus Haferspelzen (9,5 % Arabinose, <1 % 4-O-Methylglucuronsäure, DP ca. 160) wurde als 5-%ige Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. Ein Nadelholz-Sulfzellstoff wurde dann nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle 2,5 min gemahlen und Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen method) erzeugt. Die Xylanlösungen wurden dabei jeweils in der Bütte zugegeben, die für die Portionierung der Suspension für die einzelnen Prüfblätter eingesetzt wird. In der Bütte werden jeweils 16 g Zellstoff in einer Gesamtfüssigkeit von 6,67 l mit einer Stoffdichte von 0,24 % egalisiert. Ein kationisches Polyamid-Epichlorhydrinharz wurde als Papierhilfsmittel zugegeben und für 5 min in die Suspension eingerührt. Die Dosierung des Papieradditivs entsprach bei allen durchgeführten Versuchen konstant einer Ladungsdichte von 0,013 meq/g Zellstoff. Anschließend wurde jeweils die Zudosierung der Arabinoxylanlösungen vorgenommen. Nach 5 min erfolgte die Portionierung und die Bildung der Prüfblätter. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974).

Tabelle 5 Einfluss von Arabinoxylan aus Haferspelzen auf die Reißlänge von Nadelholz-Sulfzellstoff bei gleichzeitigem Einsatz eines Papieradditivs. Der Arabinoxylaneinsatz erfolgte bei einer Stoffdichte von 0,24 % nach der Mahlung des Zellstoffes

Xylaneinsatz % (w/w) bzgl. auf Zellstoff	Arabinoxylan mit Papieradditiv Reißlänge (km)
Referenz	3944
0,09	3992
0,93	4698

(fortgesetzt)

Xylaneinsatz % (w/w) bzg. auf Zellstoff	Arabinoxylan mit Papieradditiv Reißlänge (km)
2,3	5486
4,7	5629
7,0	5710
9,4	5728

[0037] Die Reißlänge kann durch die Zugabe von Arabinoxylan gegenüber dem Referenzversuch erneut erheblich gesteigert werden. Es wird an der Referenz deutlich, dass durch den Einsatz des Papieradditivs die Festigkeiten generell auf einem höherem Niveau liegen. Für die Wirkung des Arabinoxylans wird aber in der Wechselwirkung mit dem Papieradditiv ein synergistischer Effekt deutlich. Die Steigerungen der Reißlänge betragen jetzt sogar bis zu ca. 1800 m. Dabei werden die höheren Festigkeitssteigerungen sogar bei deutlich geringeren Arabinoxylaneinsatzmengen wirksam als bei den Versuchen ohne Papieradditiv.

Beispiel 6

[0038] Ein Arabinoxylan aus Haferspелzen (9,5 % Arabinose, <1 % 4-O-Methylglucuronsäure, DP ca. 160) wurde als 5-%ige Lösung in Wasser unter Erhitzen gelöst. Ein Buchenholz-Sulfitzellstoff wurde nach ISO 5264-3 in einer Jokro-Mühle für 2,5 min, 5 min, 10 min, 15 min und 20 min gemahlen. Anschließend wurden Prüfblätter nach ISO 5269-2 (Rapid-Köthen-method) erzeugt. Die Arabinoxylanlösungen wurden dabei jeweils mit 9,4 % (bzg. auf Zellstoff) in der Bütte zugegeben, die für die Portionierung der Suspension für die einzelnen Prüfblätter eingesetzt wird. In der Bütte werden jeweils 16 g Zellstoff in einer Gesamtflüssigkeit von 6,67 l mit einer Stoffdichte von 0,24 % egalisiert. 5 min nach Zugabe der Arabinoxylanlösung erfolgte die Portionierung und die Bildung der Prüfblätter. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Prüfung der Festigkeiten erfolgte nach ISO1974 (DIN EN 21974). Lichtstreuungskoeffizienten wurden nach Vorschrift SCAN C 27:76 bestimmt.

[0039] Die Untersuchungen zeigten, dass nicht nur die Zugfestigkeit (Tensile), sondern auch die Durchreißfestigkeit (Tear) der Zellstoffe durch die Arabinoxylan-Zugabe gesteigert wurde. Der Tear-Tensile-Plot gibt die Möglichkeit Zugfestigkeit und Durchreißfestigkeit aller Proben aus der Mahlgradreihe gemeinsam zu betrachten (Figur 1, Einfluss von Arabinoxylan aus Haferspелzen (9,38 % bez. auf Zellstoff) auf den Tear-Tensile-Plot von Buchen-Sulfitzellstoff). Es wird deutlich, dass die Proben mit Zugabe des Arabinoxylans in beiden Festigkeiten deutlich bessere Werte aufweisen, so dass die gesamte Kurve zu einem höheren Niveau verschoben ist.

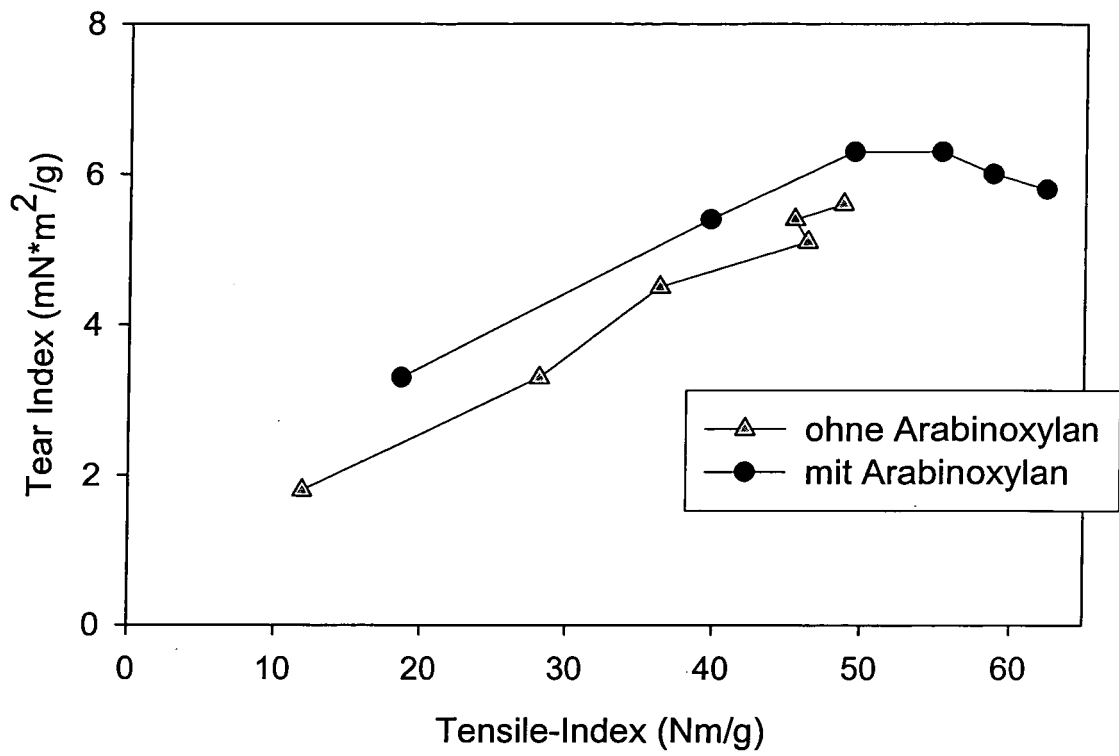
[0040] Das spezifische Volumen der Zellstoffe wird durch den Bulk bezeichnet, der in Figur 2 gegen die Tensile-Zugfestigkeit aufgetragen ist (Einfluss von Arabinoxylan aus Haferspелzen (9,38 % bez. auf Zellstoff) auf den Bulk-Tensile-Plot von Buchen-Sulfitzellstoff). Es wird deutlich, dass die Kurve für die verschiedenen Punkte der Mahlgradkurve zu höheren Bulk-Werten verschoben ist. Um ein Produkt mit den gewünschten Festigkeiten zu erzeugen, kann durch Zugabe des Arabinoxylans ein höheres Blattvolumen erzeugt werden. Der erhöhte Bulk führt zu einer Erhöhung des Lichtstreuungskoeffizienten und damit zu besseren optischen Eigenschaften.

Patentansprüche

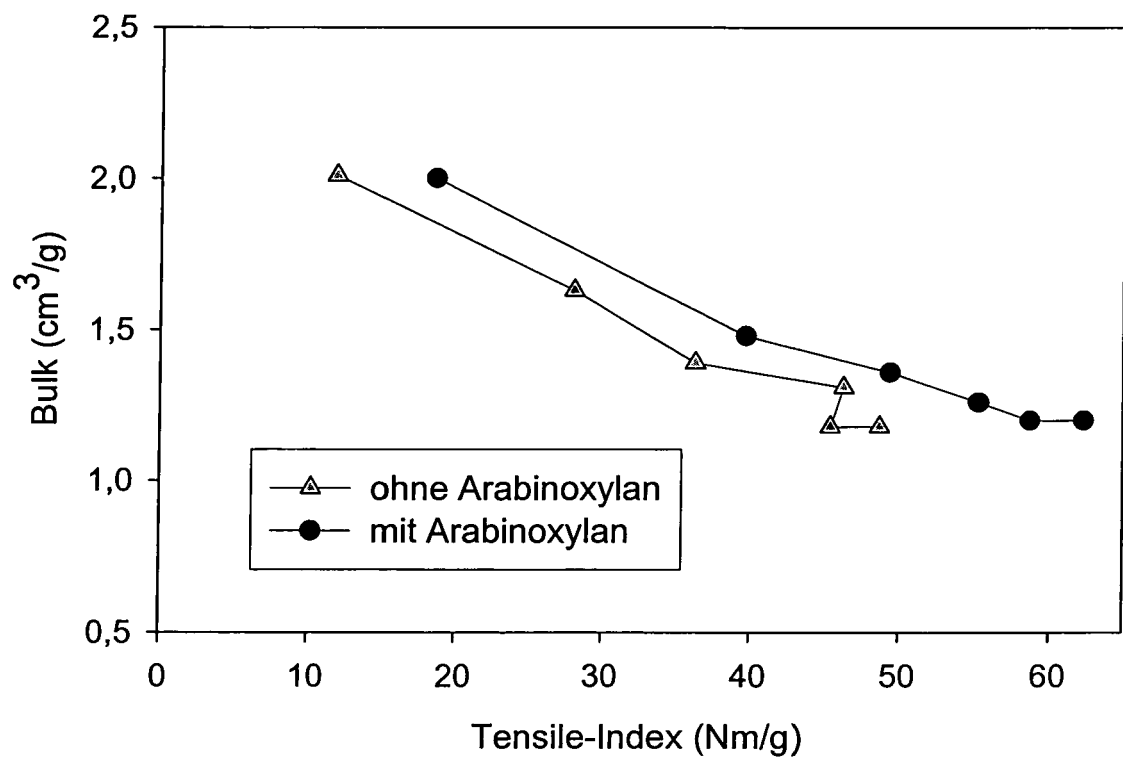
1. Verwendung von Arabinoxylanen als Additiv in der Papierherstellung.
2. Verfahren zur Herstellung einer Zellstoffpülpe umfassend das Kontaktieren einer konzentrierten Lösung oder Suspension eines Arabinoxylans mit Zellstoff oder einem Stoffsystem, welches Zellstoff enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Arabinoxylans bezogen auf Zellstoff zwischen 0,1 und 40 % beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arabinoxylan mit dem Zellstoff bei Stoffdichten bis zu 20 % inkubiert wird, bevor weitere Papieradditive im Prozess eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arabinoxylan mit dem Zellstoff bei Stoffdichten bis zu 20 inkubiert wird nachdem der Zusatz von Papieradditiven erfolgte

EP 1 688 534 A1

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arabinoxylan dem Zellstoff im Stoffauflauf oder kurz vor dem Stoffauflauf zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zellstoff nach dem Zusatz von Arabinoxylan einer Mahlung in geeigneten Aggregaten, vorzugsweise Refinern, unterzogen wird.
8. Zellstoffpülpe enthaltend Zellstoff und 0,1 % bis zu 40 % (w/w, bezogen auf Zellstoff) Arabinoxylan.
9. Zellstoffpülpe gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Arabinoxylan an seiner Hauptkette 5 bis 20 % Arabinose-Substituenten und weniger als 5 % 4-O-Methylglucuronsäure-Substituenten trägt.
10. Arabinoxylane, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie an ihrer Hauptkette 5 bis 20 % (w/w, bezogen auf Gesamtprobe), bevorzugt 7 bis 15 %, besonders bevorzugt 8 bis 13 % Arabinose-Substituenten, und weniger als 5 %, bevorzugt weniger als 2 %, besonders bevorzugt weniger als 1 % 4-O-Methylglucuronsäure-Substituenten tragen.



Figur 1



Figur 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 2073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 479 765 A (NOVOZYMES A/S) 24. November 2004 (2004-11-24) * Absätze [0043], [0121] - [0126], [0048]; Ansprüche 1-29 *	1,2,8	D21C5/00 D21H17/22
X	WO 97/27293 A (NOVO NORDISK A/S; SANDAL, THOMAS; KOFOD, LENE, VENKE; KAUPPINEN, MARKU) 31. Juli 1997 (1997-07-31) * Seite 14, Zeile 26 - Seite 15, Zeile 20; Ansprüche 1-27 * * Seite 17, Zeilen 21-35 *	1,2,8	
X	US 2003/124192 A1 (FITCHETT COLIN STANLEY ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) * Absätze [0009] - [0011] *	10	
A	WO 2004/082381 A (LABORATOIRES GOEMAR S.A; CHEVOLOT, YANN; KLARZYNSKI, OLIVIER; YVIN, JE) 30. September 2004 (2004-09-30) * das ganze Dokument *	1-10	
A	EP 0 538 177 A (NOVO NORDISK A/S) 21. April 1993 (1993-04-21) * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) D21C D21H
A	EP 1 039 020 A (OJI PAPER CO., LTD) 27. September 2000 (2000-09-27) * das ganze Dokument *	1-10	
A	US 5 902 581 A (CLARKSON ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) * das ganze Dokument *	1-10	
A	US 5 834 301 A (JEFFRIES ET AL) 10. November 1998 (1998-11-10) * das ganze Dokument *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 30. Mai 2005	Prüfer Karlsson, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 2073

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1479765	A	24-11-2004	AT	258224 T	15-02-2004
			AU	679211 B2	26-06-1997
			AU	6202494 A	11-10-1994
			CA	2157667 A1	29-09-1994
			DE	69433499 D1	26-02-2004
			DE	69433499 T2	02-12-2004
			WO	9421785 A1	29-09-1994
			DK	695349 T3	01-06-2004
			EP	1479765 A2	24-11-2004
			EP	0695349 A1	07-02-1996
			US	6080567 A	27-06-2000
			US	6197564 B1	06-03-2001
			US	5693518 A	02-12-1997
			US	6228630 B1	08-05-2001
			US	5885819 A	23-03-1999
WO 9727293	A	31-07-1997	AU	1437897 A	20-08-1997
			WO	9727293 A1	31-07-1997
US 2003124192	A1	03-07-2003	AU	2209501 A	16-07-2001
			EP	1248649 A2	16-10-2002
			WO	0149320 A2	12-07-2001
			ZA	200205556 A	11-07-2003
WO 2004082381	A	30-09-2004	FR	2852202 A1	17-09-2004
			WO	2004082381 A1	30-09-2004
EP 0538177	A	21-04-1993	AT	205876 T	15-10-2001
			BR	9206637 A	07-11-1995
			CA	2119912 A1	29-04-1993
			WO	9308275 A1	29-04-1993
			EP	0538177 A1	21-04-1993
			EP	0610371 A1	17-08-1994
			ES	2164646 T3	01-03-2002
			FI	941760 A	15-04-1994
			JP	7500730 T	26-01-1995
			NO	941379 A	15-04-1994
			NZ	244764 A	26-07-1994
			US	5395765 A	07-03-1995
EP 1039020	A	27-09-2000	JP	2001055679 A	27-02-2001
			CA	2301371 A1	23-09-2000
			EP	1039020 A1	27-09-2000
			EP	1304412 A2	23-04-2003
			JP	2000333692 A	05-12-2000
			US	2002195213 A1	26-12-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 2073

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1039020 A		US 2002174962 A1	28-11-2002
US 5902581 A	11-05-1999	AU 718686 B2	20-04-2000
		AU 1146997 A	27-06-1997
		BR 9612118 A	15-06-1999
		CA 2237649 A1	12-06-1997
		EP 0865484 A1	23-09-1998
		JP 2000501935 T	22-02-2000
		NZ 324588 A	29-11-1999
		WO 9720920 A1	12-06-1997
US 5834301 A	10-11-1998	US 5498534 A	12-03-1996
		US 5369024 A	29-11-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82