



(11) **EP 1 794 366 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.04.2013 Patentblatt 2013/17

(21) Anmeldenummer: **05790018.5**

(22) Anmeldetag: **27.09.2005**

(51) Int Cl.:
D21H 21/52 (2006.01) D21H 17/01 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/010421

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/034837 (06.04.2006 Gazette 2006/14)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES STOFFES AUF CELLULOSEBASIS SOWIE HIERMIT HERGESTELLTER STOFF**

METHOD FOR PRODUCING A CELLULOSE-BASED MATERIAL AND MATERIAL PRODUCED THEREWITH

PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE SUBSTANCE A BASE DE CELLULOSE, ET SUBSTANCE AINSI PRODUITE

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

(30) Priorität: **27.09.2004 DE 102004047127**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.2007 Patentblatt 2007/24

(73) Patentinhaber: **J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG**
73494 Rosenberg (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHLOSSER, Harald**
73479 Ellwangen (DE)
• **UNGERER, Armin**
74564 Crailsheim (DE)

(74) Vertreter: **Dr. Weitzel & Partner**
Patentanwälte
Friedenstrasse 10
89522 Heidenheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 499 578 EP-A2- 0 616 832
DE-A1- 3 618 377

EP 1 794 366 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet von Stoffen, welche Cellulose oder 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.

[0002] 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 das fertige Papier erfüllen. Hierzu gehören die Verbesserung der Bedruckbarkeit, der Durchsicht, der Oberfläche, des Flachliegens und anderes mehr.

[0003] Diese Anforderungen werden bisher nicht oder nur in ungenügendem Maße erfüllt.

[0004] 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.

[0005] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

[0006] 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 Beispiel aus Holz Hackschnitzel erzeugt, die Hackschnitzel einem Kochprozess unterworfen (nach dem Sulfat- 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.

[0007] Gemäß der Erfindung kann die Behandlung des Ausgangsmaterials 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.

[0008] 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 hydrolysiert wird
- die derart entstandene hydrolysierte 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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, Thixotropiermittel, Trägerstoffe und anderes in Betracht.

[0015] Versuche mit NDC haben gezeigt, dass sich die folgenden Eigenschaften von flächigen Produkten der genannten Art erzielen lassen:

- Erhöhung der Festigkeit
- Wirkt als organisches wasserunlösliches Pigment
- Bei Druckpapieren ist die Farbintensität sowie das Druckbild deutlich besser als mit anorganischen Pigmenten
- Hohe FarbabSORption
- 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
- Schnelle Druckfarben Absorption beim Druck
- Sehr gutes Druckbild, scharf und klar, Offset und Tiefdruck 5
- Hat innere Oberfläche (Kapillaren)
- Gute Entwässerung und Trocknung möglich
- Teilersatz von Stärke und anorganischen Pigmenten
- Teilersatz von Bindern und Cobindern 10
- Glanzsteigernd
- Vermeidung von Blasenbildung (Blistern, Falzbrechen etc.)

[0016] Ein wesentlicher Gedanke der Erfindung besteht in der Anwendung des erzeugten 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. 15 20

[0017] Als Papier kommen in Betracht:

DRUCK- UND PRESSEPAPIERE

- AP-Papiere 25
- Bibeldruckpapier
- Bilderdruckpapier
- Buchdruckpapiere
- Chlorfreies Papier
- Druckpapier 30
- Dünndruckpapier
- Feinpapier
- Gestrichenes Papier
- Graphisches Recyclingpapier
- Gussgestrichenes Papier 35
- Holzfreies Papier
- Holzhaltiges Papier
- Illustrationsdruckpapier
- Kunstdruckpapier
- Kupferdruckpapier 40
- LWC-Papier
- Maschinengestrichenes Papier
- Magazinpapier
- Naturpapier
- Oberflächengeleimtes Papier 45
- Offsetpapier
- Recyclingpapier
- Satiniertes Papier
- SC-Papier
- Tiefdruckpapier 50
- Werkdruckpapier
- Zeitschriftenpapier
- Zeitungsdruckpapier

BÜRO- UND ADMINISTRATIONS-PAPIERE 55

- AP-Papiere
- Banknotenpapier

- Bankpostpapier
- Briefumschlagpapier
- Büttenpapier
- Chlorfreies Papier
- Dokumentenpapier
- Durchschlagpapier
- Endlosdruckpapier
- Feinpapier
- Geleimtes Papier
- Graphisches Recyclingpapier
- Hadernpapier
- Handgeschöpftes Papier
- Hartpostpapier
- Holzfreies Papier
- Holzhaltiges Papier
- Karton
- Karteikarton
- Kohlepapier
- Kopierpapier
- Löschpapier
- Luftpostpapier
- Naturpapier
- NCR-Papier
- Offsetpapier
- Plakatpapier
- Postkartenkarton
- Recyclingpapier
- Satiniertes Papier
- Schreibpapier
- Schreibmaschinenpapier
- Selbstdurchschreibepapier
- Synthesefaserpapiere
- Telefaxpapier
- Thermopapier
- Velinpapier
- Vergépapier
- Wasserzeichenpapier
- Wertzeichenpapier

PAPIER, KARTON UND PAPPE FÜR VERPAKUNGSZWECKE

- AP-Papiere
- Chromoersatzkarton
- Chromopapier
- Chromokarton
- Duplexkarton
- Echt Pergament
- Etikettenpapier
- Faltschachtelkarton
- Feinpappe
- Fettdichtes Papier
- Gestrichenes Papier
- Graukarton
- Graupappe
- Gussgestrichenes Papier
- Holzkarton
- Imprägniertes Papier

Karton
 Kraftliner
 Kraftpapier
 Krepppapier
 Maschinengestrichenes Papier
 Maschinenkarton
 Maschinenpappe
 Nassfestes und laugenfestes Papier
 Ölpapier
 Packpapier
 Pappe
 Pergamentpapier
 Pergamin
 Sackpapier
 Schrenzpapier
 Seidenpapier
 Silikonpapier
 Testliner
 Triplexkarton
 Vollpappe
 Wachspapier
 Wellpappe
 Wellpapier
 Wickelpappe

HYGIENEPAPIERE

AP-Papiere
 Chlorfreies Papier
 Hygienepapier
 Krepppapier
 Krepp-Hygienepapier
 Küchentücher
 Tissue-Hygienepapier
 Toilettenpapier

PAPIER UND PAPPE FÜR TECHNISCHE UND SPEZIELLE VERWENDUNGSZWECKE

Aquarellpapier
 Buntpapier
 Dachpappe
 Dekorpapier
 Elektroisolierpapier
 Filtrierpapier
 Flammfestes Papier
 Fotopapier
 Glanzpapier
 Imprägniertes Papier
 Ingrespapier
 Kabelpapier
 Karosseriepapier
 Kofferpappe
 Kondensatorpapier
 Korrosionsschutzpapier
 Marmorpapier
 Metallpapier
 Papiermaché

Pappe
 Sicherheitspapier
 Schuhpappe
 Spezialpapiere
 Tapetenrohpapier
 Teebeutelpapier
 Transparentpapier
 Vorsatzpapier
 Weichpappen
 Zeichenpapier
 Zigarettenpapier

5
 10
 15
 20
 25

[0018] 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.

20
 25

[0019] 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, CoBinder, Streichfarbadditive, Leimungsmittel, Nassverfestiger, Trockenverfestiger, Komplexbildner, Farbmittel, optische Aufheller, Biozide, Dispergiemittel, Entschäumer, Entlüfter, Reinigungsmittel, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Fixiermittel, Flockungsmittel.

30
 35
 40

[0020] 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 beigelegt werden.

Patentansprüche

45

1. Verfahren zum Herstellen eines Basisstoffes auf Cellulose-Basis mit den folgenden Verfahrensschritten:

50
 55

1.1 es wird als Ausgangsmaterial ein cellulosehaltiges Produkt mit Wasser vermischt;
 1.2 das Gemisch wird einem Scherprozess unterworfen, um die CellulosePartikel bis zum Erreichen des Nano-Bereiches zu zerkleinern und hiermit den Basisstoff zu erlangen;
 1.3 der Basisstoff wird einem anderen festen oder flüssigen faserstoffhaltigen Material zugegeben;

- 1.4 der Scherprozess erfolgt bis zum Erreichen einer Partikelgröße mit einer Länge von 10 bis 200 μ und einer Dicke von 0,5 bis 15 μ ;
1.5 der Scherprozess wird zum Erreichen eines ganz oder teilweise kolloidalen Zustandes der Cellulose durchgeführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die folgenden Merkmale:
- 2.1 die Cellulosefasern werden mit einer Säure gemischt;
2.2 es wird Wasser zugegeben;
2.3 das Gemisch wird erhitzt, so dass die Cellulose hydrolysiert wird;
2.4 der Scherprozess wird bis zum Erreichen einer Partikelgröße von 0,1 bis 100 μ betrieben.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ausgangsmaterial aus Holz oder anderen Pflanzen gewonnen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrolysierte Cellulose in einem Pulper dispergiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als faserstoffhaltiges Material eines der folgenden Materialien verwendet wird:
- Papier
 - Karton
 - Streichfarbe für Papier oder Karton
 - Zuschlagstoffe für Papier oder Karton
- wobei die genannten Materialien als feste flächige Gebilde oder in Suspensions- oder Dispersionsform vorliegen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Papier Etikettenpapier, Druckpapier, LWC-Papier, Kopierpapier, Hygienepapier verwendet wird.
7. Basisstoff in fester Form auf Cellulosebasis zum Zugabe zu einer Papierstoffsuspension oder zu einer Streichfarbe mit Partikeln, die eine Länge von 10 - 200 μ m und eine Dicke von 0,5 - 15 μ m, oder 0,1 - 100 μ m aufweisen.
8. Papier oder Karton mit enthaltend 0,1 - 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-% des Basisstoffes gemäß Anspruch 7.

Claims

1. A method for manufacturing a cellulose-based base material consisting of the following steps:
- 1.1 a product containing cellulose as a starting material is mixed with water;
1.2 the mixture is subjected to a shearing process, to comminute the cellulose particles into the nano size range and consequently to obtain the base material;
1.3 the base material is added to another solid or liquid material containing fibre substances;
1.4 the shearing process takes place until reaching a particle size with a length of 10 to 200 μ m and a thickness of 0.5 to 15 μ m
1.5 the shearing process unfolds until reaching a total or partial colloidal condition of the cellulose.
2. The method of claim 1, **characterised by** the following features:
- 2.1 the cellulose fibres are mixed with an acid;
2.2 water is added;
2.3 the mixture is heated, so that the cellulose is hydrolysed;
2.4 the shearing process is operated until reaching a particle size of 0.1 to 100 μ m.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the starting material is obtained from wood or other plants.
4. The method according to one of the claims 1 to 3, **characterised in that** the hydrolysed cellulose disperses in a pulper.
5. The method according to one of the claims 1 to 4, **characterised in that** of one of the following materials is used as a material containing fibres:
- paper
 - cardboard
 - coating colour for paper or cardboard
 - aggregates for paper or cardboard
- wherein the aforementioned materials are available as solid flatly structures or in suspension or dispersion form.
6. The method of claim 5, **characterised in that** tag paper, printing paper, LWC paper, copier paper, hygienic paper is used as paper.
7. A cellulose-based base material in solid state for adding to a pulp suspension or to a coating colour having particles, with a length of 10 - 200 μ m and a

thickness of 0.5 - 15 μm or 0.1 - 100 μm .

8. A paper or cardboard containing 0.1 - 50 % in weight, preferably 0.1 - 5 % in weight of the base material according to claim 7.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une substance de base à base de cellulose comprenant les phases consistant à:

1.1 mélanger comme matériau de départ un produit contenant de la cellulose avec de l'eau;

1.2 soumettre le mélange à un processus de cisaillement, pour décomposer les particules de cellulose jusqu'à l'échelle nanométrique et ainsi obtenir la substance de base;

1.3 ajouter la substance de base à un autre matériau solide ou liquide contenant une substance fibreuse;

1.4 réaliser le processus de cisaillement jusqu'à ce que l'on atteigne une taille de particules d'une longueur de 10 à 200 μ et d'une épaisseur de 0,5 à 15 μ ;

1.5 poursuivre le processus de cisaillement jusqu'à l'obtention d'un état complètement ou partiellement colloïdal de la cellulose.

2. Procédé selon la revendication 1, présentant les caractéristiques suivantes:

2.1 on mélange les fibres de cellulose à un acide;

2.2 on ajoute de l'eau;

2.3 on chauffe le mélange, pour hydroliser la cellulose;

2.4 on continue le processus de cisaillement jusqu'à ce que l'on atteigne une taille de particules de 0,1 à 100 μ .

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on obtient le matériau de départ à partir de bois ou d'autres plantes.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la cellulose hydrolisée se disperse dans un pulpeur.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme matériau contenant une substance fibreuse l'un des matériaux suivants:

papiers

carton

couleur de revêtement pour papier ou carton

agrégats pour papier ou carton

dans lequel les matériaux cités sont des structures solides bien à plat ou sous forme de suspension ou de dispersion.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme papier du papier à étiquettes, du papier impression, du papier couché léger, du papier pour copieur, du papier hygiénique.

7. Substance de base sous forme solide à base de cellulose pour ajouter à une suspension de pulpe ou une couleur de revêtement avec des particules possédant une longueur de 10 - 200 μm et une épaisseur de 0,5 - 15 μm ou bien 0,1 - 100 μm .

8. Papier ou carton contenant 0,1 - 50 % en poids, de préférence 0,1 - 5 % en poids de la substance de base selon la revendication 7.