



(10) **DE 10 2010 054 661 A1** 2012.06.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 054 661.5**

(22) Anmeldetag: **15.12.2010**

(43) Offenlegungstag: **28.06.2012**

(51) Int Cl.: **D01F 4/04** (2006.01)

D01F 4/00 (2006.01)

D01D 5/08 (2006.01)

D04H 1/42 (2006.01)

(71) Anmelder:
Domaske, Anke, 30453, Hannover, DE

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(74) Vertreter:
**Stenger Watzke Ring intellectual property, 40547,
Düsseldorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 0 051 423 A2

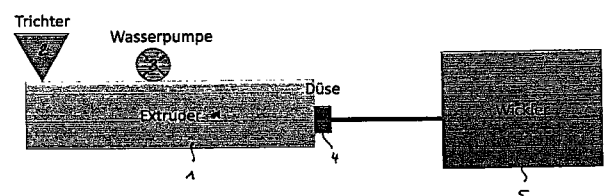
WO 02/ 044 278 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Milchproteinfasern und daraus gewonnene
Milchproteinfaserprodukte**

(57) Zusammenfassung: Es werden Milchproteinfasern mit einem Extrusionsverfahren u. a. für die Textilindustrie hergestellt, bei welchem wenigstens ein aus Milch gewonnenes, thermisch-plastifizierbares Protein mit einem Plastifizierungsmittel wie beispielsweise Wasser oder Glycerol bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 140°C unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert und durch eine Düse zu Fasern gesponnen wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Milchproteinfasern u. a. für die Textilindustrie, für Hygieneprodukte und Medizinprodukte und die zugehörigen Milchproteinfaserprodukte wie Watten, Vliese, lose Kurzfasern, Garne, gewebte und gewirkte Stoffe sowie weitere mit der erfindungsgemäßen Faser hergestellte Produkte.

Stand der Technik

[0002] Milchproteinfasern gehören zu den Eiweißfasern, zu denen im weitesten Sinne auch die Naturprodukte Wolle und Seide zählen. Im technischen Maßstab sind Eiweißfasern seit langem bekannt. Bereits in den 30 iger Jahren wurden Caseinfasern produziert. Bei Casein handelt es sich um eine Eiweißfraktion aus der Milch von Säugetieren. Casein wird aus entrahmter Milch hergestellt, die bei ca. 45°C mit Säuren um pH 4,6 (dem isoelektrischen Punkt des Caseins) zur Gerinnung gebracht werden. Alternativ wird für die Gerinnung Lab verwendet. Die festen Bestandteile werden abgetrennt bzw. abgepresst und mehrmals gewaschen. Abschließend wird bei 50 bis 80°C bis auf einen Restwassergehalt von weniger als 10% getrocknet (Römpf Chemielexikon, Georg-Thieme-Verlag, 19899 bei „Casein“). Casein ist eine Mischung aus mehreren Proteinen, von denen die wichtigsten im Allgemeinen als α S1, α S2, β und κ , bezeichnet werden (Kuhmilch). Da das weiße bis gelbliche, schwach hygroskopische Casein-Pulver in Wasser unlöslich, in Alkalien jedoch löslich ist, ist es für die klassische Herstellungsweise im Lösungsspinnverfahren erforderlich, im alkalischen Milieu zu arbeiten und die Faser danach noch weiteren Behandlungsschritten und Bädern auszusetzen. Die Eiweißstoffe werden in Alkalien gelöst, filtriert, gereinigt, durch Düsen in ein Säurebad gepresst, verstreckt und mit Formaldehyd oder Aluminiumsulfat gehärtet (Römpf a. a. O.).

[0003] Konkret wird bei den klassischen Naßspinnverfahren eine wässrige Caseinlösung mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt, für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und vor der Weiterverarbeitung im Vakuum entgast. Die Lösung wird dann in ein Koagulationsbad extrudiert, welches Aluminiumsulfat-octadecahydrat, Natriumchlorid und Schwefelsäure enthält. Anschließend wird die Milchfaser für 24 Stunden in einem Härtingsbad mit Natriumacetat-trihydrat und Formalinlösung bei einem pH-Wert von 5,5 gehärtet. Danach wird die Faser 24 Stunden unter fließendem Wasser von Resten des Härtingsbades gesäubert und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Schadstoffbelastungen durch das Koagulationsbad und der Wasserverbrauch sind sehr hoch. Außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitaufwendig, die Prozessdauer beträgt ca. 60 Stunden.

[0004] Aus der DE PS 905 418 sind beispielsweise Härtingsbäder beschrieben, die dem oben Genannten entsprechen.

Aufgabe der Erfindung

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die vorstehend genannten Nachteile zu vermeiden und die Verarbeitungszeit herabzusetzen. Zugleich soll der Wasser- und Energieverbrauch gesenkt werden.

Erfindungsgemäße Lösung

[0006] Die Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Dabei wird wenigstens ein aus Milch gewonnenes Protein optional gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 140°C unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert und durch eine Düse zu Fasern geformt bzw. gesponnen.

[0007] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Milchproteine und insbesondere Casein durch Kneten in der Wärme plastifiziert und auf diese Weise im Schmelzspinnverfahren verarbeitet werden können. Beim Schmelzspinnen wird der getrocknete schmelzbare Rohstoff durch Wärme plastifiziert und als Schmelze mittels Zahnradpumpen oder Extruder vorzugsweise durch Düsen gepresst. Die Schmelze erstarrt nach dem Ausziehen. Der abgezogene Faden wird aufgewickelt oder wie gewünscht weiter verarbeitet. Die abgezogenen Fäden können vor dem Aufwickeln verstreckt und auch oberflächenbehandelt werden.

[0008] Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Plastifizieren bei Temperaturen bis maximal 80°C stattfindet.

[0009] Für eine noch schonendere Behandlung wird das Protein gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel intensiv gemischt bzw. verknetet und dabei mechanisch beansprucht. Die für die dabei erfolgende Plastifizierung erforderliche Temperatur wird durch das Plastifizierungsmittel deutlich gesenkt.

[0010] Bei dem Milchprotein handelt es sich vorzugsweise um Casein oder Lactalbumin.

[0011] Das aus Milch gewonnene Protein kann durch Ausfällen aus Milch in situ hergestellt werden. Hierfür kann gemäß einer ersten Verfahrensführung die Milch im Gemisch mit Lab, anderen geeigneten Enzymen oder Säure unmittelbar als ausgeflocktes Gemisch in das Verfahren eingeführt oder das abgepresste ausgeflockte Eiweiß feucht verwendet werden. Gemäß einer anderen möglichen Verfahrensführung kann ein separat zuvor gewonnenes, ggf. aufbereitetes reines oder gemischtes Protein, d. h. eine Eiweißfraktion aus Milch eingesetzt werden, z. B. getrocknet als Pulver.

[0012] Das erfindungsgemäß verwendete Milchprotein kann mit anderen Eiweißen in einem Anteil bis maximal 30 Gew.-% bezogen auf das Milchprotein vermischt werden. Hierfür kommen beispielsweise andere Albumine, wie Ovalbumin und pflanzliche Eiweiße, insbesondere Lupinenprotein, Sojaprotein oder Weizenproteine, insbesondere Gluten in Frage.

[0013] Das Plastifizierungsmittel ist bevorzugt Wasser, das in einem Anteil zwischen 20 und 80% bezogen auf das Gewicht des Proteins, vorzugsweise in einem Anteil von etwa 40 bis 50 Gew.-% des Proteingehalts eingesetzt wird. Anstelle des Wasser oder im Gemisch mit diesem können andere Plastifizierungsmittel, insbesondere Alkohole, Polyalkohole, Gummi Arabicum, Kohlehydrate in wässriger Lösung und insbesondere wässrige Polysaccharidlösungen eingesetzt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt der Eiweißfraktion ist ggf. zu berücksichtigen.

[0014] Im Einzelnen sind folgende Plastifizierungsmittel und zugehörige Gewichtsanteile besonders bevorzugt:

Alkohole und Polyalkohole werden in Gewichtsanteilen bis etwa 10 Gew.-% bezogen auf das Protein eingesetzt, besonders bevorzugt ist Glycerol (Glycerin). Alternativ können andere Polyole z. B. Ethylenglycol verwendet werden. Kohlehydrate und Polysaccharide werden jeweils in einem Gewichtsanteil von bevorzugt zwischen 0,4 und 2 Gew.-% jeweils in 70%iger wässriger Lösung verwendet. Bevorzugt sind Stärke verschiedener Herkunft, Carrageenan, Cellulose, insbesondere Carboxycellulose und Chitosan.

[0015] Der Zusatz weiterer Stoffe wird nicht ausgeschlossen. Speziell können Zusatz- und Hilfsstoffe, wie lipophile Zusätze, Glanzgeber und Vernetzer vorgesehen sein. Die Zusatz- und Hilfsstoffe sollten insgesamt einen Gewichtsanteil von maximal ca. 30 Gew.-% bezogen auf das Protein nicht übersteigen. Als lipophile Zusätze können Pflanzenöle gewählt werden, die die Faser bereits während des Plastifizierens leicht hydrophobieren. Weiterhin können Wachse verwendet werden, die der Faser zusätzlich Festigkeit verleihen. Als Wachse werden bevorzugt Carnaubawachs, Bienenwachs, Candelillawachs und andere natürlich gewonnene Wachse.

[0016] Als Vernetzer werden Calciumsalze, beispielsweise Calciumchlorid, Dialdehydstärke und Glucose- δ -Laktone bevorzugt.

[0017] In besonders bevorzugter Ausführungsweise geschieht die Plastifizierung mit Hilfe eines Extruders, wobei alle ausgewählten Stoffe als Vormischung in den Extruder aufgegeben werden, oder es werden anfangs nur einige Stoffe oder nur das Protein aufgegeben und weitere Stoffe werden im Laufe der Extrusion, d. h. an Zugabepunkten längst der Schnecke zugefügt.

[0018] In besonders bevorzugter Ausführungsform ist vorgesehen, dass das Protein als trockenes Pulver über einen Trichter eingangs des Extruders aufgegeben wird, während das Plastifizierungsmittel und insbesondere Wasser in einer darauf folgenden Extrusionsstufe, der Plastifizierungszone, aufgegeben wird. Weiter ist es bevorzugt, dass alle trockenen Ausgangsstoffe vorgemischt und anfangs aufgegeben werden, während alle flüssigen Bestandteile stromabwärts hiervon zugemischt werden. Am Ausgang des Extruders wird das Extrudat durch eine Düse gepresst und dabei zu einer Faser geformt.

[0019] Wird das Protein als geflockte Rohmasse eingesetzt, wird das Verfahren bevorzugt so geführt, dass längs des Extruders oder des sonstigen Verarbeitungsgerätes eine Entwässerung erfolgen kann.

[0020] Aufgrund der Plastifizierung entspricht der Vorgang einer Schmelzextrusion. Bei dieser thermoplastischen Extrusion werden die Materialien durch Erwärmung in einen plastischen Zustand überführt und auf die-

se Weise verformt. Die Temperatur überschreitet dabei die Glasübergangstemperatur des Proteins, so dass dieses vom amorphen in den gummiartig plastischen Zustand übergeht. Bei besonders starkem Walken oder Kneten entsteht bereits Wärme durch die mechanische Belastung, so dass gegebenenfalls keine Wärme von außen zugeführt werden muss. Die Extrusion erfolgt dann formal bereits bei Raumtemperatur. In der Regel werden jedoch in den verschiedenen Extruderzonen ganz bestimmte Temperaturwerte eingestellt, die eine optimale Plastifizierung ermöglichen. Bevorzugt wird in dem Extruder zwischen 30 und 95°C extrudiert, weiter bevorzugt zwischen 50 und 90°C und besonders bevorzugt zwischen ca. 60 und 80°C.

[0021] Des Weiteren ist bevorzugt, dass die geformte Faser nach dem Austritt aus der Düse aufgewickelt und vor und/oder nach diesem Schritt getrocknet wird.

[0022] Nach dem Austritt der geformten Faser aus der Düse kann diese unmittelbar geschnitten – beispielsweise zu Kurzfasern gehoppt – oder zu Stapelfasern weiter verarbeitet werden.

[0023] Die geformte Faser kann alternativ nach Austritt aus der Düse unmittelbar oder in wenigstens einem späteren Verarbeitungsschritt zu einem Mehrfachgarn weiter verarbeitet, insbesondere gezwirnt, zu einer Watelose aufgeschossen oder zu einem Vlies weiterverarbeitet werden.

[0024] In Weiterentwicklung der Erfindung kann die Faser außerdem vor dem Aufwickeln ein Bad durchlaufen, wobei diese Verfahrensweise nicht besonders bevorzugt und in der Regel nicht erforderlich ist. Alternativ kann die Faser nach dem Austritt aus der Düse einer Sprühbehandlung unterzogen werden. Hierbei können beispielsweise Glättungsmittel, Wachse, Lipophile oder Vernetzer auf die Oberfläche der Faser aufgebracht werden. Im Falle von Vernetzern sind die oben angegebenen bevorzugt, also allgemein verschiedene Salzlösungen, bevorzugt Calciumchloridlösung, Dialdehydstärke­lösung, Glucose- δ -Laktonlösung oder wässrige Milchsäure.

[0025] Die erhaltenen Fasern können für alle erdenklichen Zwecke verwendet werden. Sie sind wie übliche Textilfasern einsetzbar und können daher zu allen Arten von Textilien wie Stoffen, Geweben, Gewirken, Gestric­ken, Garnen, Seilen, Vliesen, Filzen usw. verarbeitet werden. Auch sind Watten, lose Faserdämmstoffe, Filter und Membranen aus den erfindungsgemäßen Fasern erhältlich. Die Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Milchfasern umfassen daher u. a. die Textiltechnik, Baudämmung und Baustoffe, Hygieneprodukte und aufgrund inhärenter antibakterieller Eigenschaften medizinische Produkte wie Tupfer, Filter und Membranen.

[0026] Teil dieser Erfindung ist daher auch ein Milchprotein­faserprodukt, das Fasern enthält, die ein thermisch-mechanisch plastifiziertes Milchprotein enthalten und die insbesondere mit einem erfindungsgemäßen Verfahren, wie oben beschrieben, gewonnen wurden.

[0027] Durch loses Aufschießen der Fasern können beispielsweise Watten oder Vliese hergestellt werden, die beispielsweise Einsatz als Füll- und Polstermaterial finden können.

[0028] Besonders bevorzugt ist, wenn die Fasern zu Garnen gezwirnt werden. Dabei ist es sowohl möglich mehrere Milchprotein­fasern, die mit dem Verfahren nach dieser Erfindung hergestellt wurden, untereinander zu verzwirnen als auch die Milchprotein­fasern mit weiteren natürlichen oder synthetischen Fasern in Kombination zu verzwirnen. Als weitere Fasern können beispielsweise Elastan, Viskose, Seide oder Wolle verwendet werden, die auch im Gemisch zu Mehrfachgarnen versponnen und/oder verzwirnt werden können.

[0029] Durch diskontinuierliche Verfahrensweise können Einzelfasern erhalten werden. Auch können die Fasern zu Kurzfasern oder Stapelfasern geschnitten werden.

[0030] Aus den erhaltenen Fasern, Filamenten oder Garnen, können wiederum Stoffe hergestellt werden. Web- und Wirkstoffe aller Art stellen daher ebenfalls Milchprotein­faserprodukte gemäß dieser Erfindung dar.

Vorteile der Erfindung

[0031] Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass bei der Herstellung von Milchprotein­fasern durch das Extrusionsverfahren der Ausschluss von gesundheitlich bedenklichen und umweltschädlichen Stoffen während des Verfahrens und an der Faser selbst ermöglicht wird. Außerdem können erhebliche Ressourcen an Energie, Wasser, Zeit und Manpower eingespart werden, was den Umweltschutz erhöht und die Wirtschaftlichkeit verbessert. Die besonders vorteilhaften Eigenschaften der Fasern, die als

Textilfasern sehr gut geeignet sind, werden auf festigende Strukturveränderungen (Textiärstruktur) während des Plastifizierens zurückgeführt. Genauere Erkenntnisse über die Mechanistik liegen noch nicht vor.

Beispiele

[0032] Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Das Ausführungsbeispiel dient allein illustrativen Zwecken und soll die Erfindung nicht beschränken. Der Fachmann kann anhand dieses Ausführungsbeispiels und mit Hilfe seines Fachwissens weitere Ausführungsmöglichkeiten durch Variation der Parameter auffinden.

Beispiel 1: Herstellung einer Milchproteinfaser mit einer Stärke von 20dtex.

[0033] Die Extrusion erfolgt mit einem Einschneckenextruder Typ 30 E der Fa. Dr. Collin mit einem Durchmesser von 30 mm. Die Heizung erfolgt über 4 Zylinderheizzone mit folgendem Temperaturablauf 65°C, 74°C, 75°C, 60°C:

Temperatur	65	74			75	60
Funktion	Materialzufuhr	Wasserzufuhr	Plastifizierungszone	Ausstoßzone	Kopf	Düse
Heizzone	I	II			III	IV

[0034] Das Caseinpulver wird über eine Rüttelrinne aufgegeben. Über eine Schlauchpumpe erfolgt die Zugabe von Wasser im Mengenverhältnis 1:2 (Wasser:Casein). Die Faserstärke wird über die Düsenstärke definiert. Zum Beispiel kann die Faser eine Stärke von 20 dtex besitzen. Mit Hilfe einer Wickelmaschine werden die Fasern aufgewickelt und bei Raumtemperatur getrocknet.

[0035] Der Extrusionsablauf wird zusätzlich durch Fig. 1 verdeutlicht.

[0036] Der Extruder **1** wird über einen Trichter **2** mit dem Caseinpulver befüllt. Das Caseinpulver wird im Extruder erhitzt. Über die Wasserpumpe **3** erfolgt die Zugabe des Wassers als Plastifizierungsmittel. Das Endprodukt wird durch eine Düse **4** gepresst. Mit einer passenden Wickeltechnologie wird der Faserstrang aufgewickelt und bei Raumtemperatur auf dem Wickler **5** getrocknet.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 905418 [0004]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Chemielexikon, Georg-Thieme-Verlag, 19899 bei „Casein“ [0002]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Milchproteinfasern, wobei wenigstens ein aus Milch gewonnenes Protein gemeinsam mit einem Plastifizierungsmittel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 140°C unter mechanischer Beanspruchung plastifiziert und durch eine Düse zu Fasern gesponnen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Plastifizierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe: wässrige Polysaccharidlösung, Alkohol, Polyalkohol, oder Mischungen dieser Mittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Milch gewonnene Protein durch Ausfällen aus Milch in situ hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Milch gewonnene Protein in Form eines zuvor separat gewonnenen Proteins eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Milch gewonnene Protein Casein ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Milch gewonnene Protein Lactalbumin ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastifizieren bei Temperaturen bis maximal 80°C stattfindet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem zu plastifizierenden Ausgangsstoff weitere Zusatz- und Hilfsstoffe zugefügt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastifizieren mit Hilfe eines Extruders erfolgt und die Faser am Ausgang des Extruders durch eine Düse gepresst und dabei geformt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die geformte Faser aufgewickelt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die geformte Faser getrocknet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die geformte Faser nach dem Austritt aus der Düse unmittelbar geschnitten wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die geformte Faser vor dem Aufwickeln ein Bad durchläuft.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die geformte Faser vor dem Aufwickeln einer Sprühbehandlung unterzogen wird.
14. Milchproteinfaserprodukt, das Fasern enthält, die nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

