

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 006 201
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79101858.3

51 Int. Cl. 3: **D 21 C 3/00, C 07 C 49/00**

22 Anmeldetag: 11.06.79

30 Priorität: 21.06.78 DE 2827111

71 Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

72 Erfinder: **Bauer, Dieter, Dr., Bethelstrasse 127, D-4150 Krefeld (DE)**
Erfinder: **Hassmann, Volker, Dr., Bodelschwinghstrasse 18, D-4150 Krefeld (DE)**
Erfinder: **Schiller, Paul, Dr., Franz-Stollwerck-Strasse 2, D-4150 Krefeld 11 (DE)**
Erfinder: **Nonn, Konrad, Dr., Otto-Stange-Strasse 17, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Wolf, Karlheinz, Dr., Paul-Klee-Strasse 77, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT SE**

54 **Mittel zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung und Verfahren zur Zellstoffgewinnung.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen in fein verteilter Form, Tenside und gegebenenfalls weitere Stoffe enthält, sowie ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung unter Einsatz dieses Mittels.

EP 0 006 201 A1

BAYER ANTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gai/Th

Mittel zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung und Verfahren
zur Zellstoffgewinnung

Es ist beschrieben (siehe z.B. Bach, G.Fiehn, Zell-
stoff und Papier 21, 3 (1972); H.H.Holton, Pulp and
Paper Canada 78, 19 (1977); US-PS 4 012 280; US-PS
4 036 680; US-PS 4 036 681; CA-PS 986 662; JA-OS
5 112 903/75; JA-OS 43403/76; JA-OS 109 303/76 und DD-PS
98 549), daß Anthrachinon, bestimmte Anthrachinonderivate
und bestimmte Diketohydroanthracene eine günstige Wirkung
bei bestimmten Verfahren zur Gewinnung und Bleichung von
Zellstoff aus Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh
10 und Bagasse ausüben, wenn sie von 0,001 bis 10 Gew.-%,
bezogen auf das Lignocellulosematerial, eingesetzt werden.
Neben Anthrachinon, Anthrahydrochinon, sowie Diels-Alder-
Addukten aus Butadien und seinen Derivaten an p-Benzo-
chinon oder 1,4-Naphthochinon werden hierfür die Mono-
15 und Polyalkyl-, -Alkoxy-, -Amino-, -Hydroxy- und/oder
-Sulfoderivate dieser Verbindungen empfohlen. Im folgenden
werden diese Stoffe zusammenfassend als Zusatzstoffe
bezeichnet.

Le A 18 875 - Ausland

Die Zusatzstoffe sind im allgemeinen in Form von Pulvern zugänglich. Die Einbringung derartiger pulverförmiger Zusatzstoffe in Verfahren zur Gewinnung von Zellstoffen aus Lignocellulosematerialien und deren Bleichung ist
5 jedoch problematisch. Wenn man die pulverförmigen Zusatzstoffe dem einzusetzenden Lignocellulosematerial zufügt, so ist hierbei damit zu rechnen, daß die feineren Anteile der Zusatzstoffe staubförmig in die Umgebung gelangen, somit teilweise der zgedachten Verwendung entzogen sind,
10 die in der Nähe der Zugabestelle arbeitenden Menschen belästigen und die Gefahr von Staubexplosionen herbeiführen können. Außerdem ist bei der relativ geringen Menge der benötigten Zusatzstoffe eine gleichmäßige Verteilung schwierig. Eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe
15 ist jedoch zur Erzielung einer einheitlichen Zellstoffqualität erwünscht.

Eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe wird zudem dadurch erschwert, daß die Zusatzstoffe in Wasser und in den in der Zellstoffgewinnung verwendeten wäßrigen Elektrolytlösungen im allgemeinen nur sehr wenig löslich sind
20 (z.B. lösen sich in 1 Liter Wasser bei 50°C nur $6 \cdot 10^{-4}$ g 9,10-Anthrachinon).

Außerdem werden die Zusatzstoffe von Wasser und wäßrigen Elektrolytlösungen, wie sie bei der Zellstoffgewinnung
25 zur Anwendung kommen, so schlecht benetzt, daß die feineren Anteile der pulverförmigen Zusatzstoffe sich nicht oder nur schlecht einrühren lassen, sondern unbenetzt, gegebenenfalls unter Lufteinschluß, auf der Oberfläche schwimmen. Weiterhin haben die Zusatzstoffe eine relativ
30 hohe Dichte (z.B. hat Anthrachinon bei 20°C eine Dichte von $1,438 \text{ g/cm}^3$), so daß die gröberen Anteile der pulverförmigen Zusatzstoffe, die sich in Wasser oder Elektrolytlösung einrühren lassen,

- 3 -

sich rasch wieder absetzen und nach kurzem Stehen am Gefäßboden eine kompakte, nur mit Schwierigkeiten wieder aufwirbelbare Schicht bilden. Die Zugabe der Zusatzstoffe direkt zur Kochlauge, in die Mischung von Lignocellulosematerial und Kochlauge oder in Form einer Anschlammung in Wasser oder verdünnten Elektrolytlösungen ist also ebenfalls kein Weg, um mit Sicherheit eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe zu erreichen.

Es wurde nun ein Mittel zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen in fein verteilter Form und Tenside enthält.

Hier und im folgenden werden unter dem Begriff Zellstoffgewinnung alle Verfahren und Verfahrensstufen verstanden, bei denen auf Lignin in Lignin und Cellulose enthaltenden Materialien auf chemische Weise eingewirkt wird. Beispiele hierfür sind alkalische, neutrale und saure Aufschlußverfahren bei Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh, Bagasse und Gräsern, sowie Bleichverfahren bei teilweise oder weitgehend aufgeschlossenen Lignocellulosematerialien.

Als organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen kommen vorzugsweise carbocyclische Verbindungen in Frage, beispielsweise mono-, di- und/oder polycyclische Verbindungen, insbesondere mono-, di- und/oder tricyclische Verbindungen, besonders bevorzugt tricyclische Verbindungen, insbesondere tricyclische Verbindungen mit kondensierten Ringen, die jeweils zwei Keto- und/oder zwei Hydroxygruppen enthalten und die vorzugsweise Kohlenwasserstoffe sind mit Aus-

- nahme der Keto- oder Hydroxygruppen und/oder sonstiger Substituenten. Vorzugsweise kommen hierfür p-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon, Diels-Alder-Addukte von 1,3-Dienen, z.B. von unsubstituiertem oder
- 5 substituiertem Butadien an p-Benzochinon und/oder 1,4-Naphthochinon und/oder deren Mono- und Poly-Alkyl-, -Hydroxy-, -Amino-, -Alkoxy-, -Alkylamino- und/oder -Sulfoderivate in Frage. Die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylaminogruppen können jeweils z.B. 1 bis 12, vorzugsweise
- 10 1 bis 4 C-Atome enthalten. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Dispersionen 9,10-Anthrachinon, 2-Methylanthrachinon, 2-Äthylanthrachinon, 2,3-Dimethyl-9,10-anthrachinon, 2,6-Dimethylanthrachinon, 2,7-Dimethylanthrachinon, 2-Aminoanthrachinon, 1-Methoxy-
- 15 anthrachinon, 1,4,4a,9a-Tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 2-Äthyl-1,4,4a,9a-Tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 2,3-Dimethyl-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-Octahydro-9,10-diketoanthracen, 1,3-Dimethyl-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-diketoanthracen und
- 20 2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahydro-9,10-diketoanthracen enthalten. Ebenfalls einsetzbare Verbindungen sind solche, die eine reduzierte Form der vorstehend genannten Verbindungen sind, die anstelle von Keto-
- 25 gruppen Hydroxygruppen enthalten, beispielsweise Hydrochinon oder Anthrahydrochinon. Die erfindungsgemäße Dispersion kann zwei oder mehrere dieser Stoffe enthalten, insbesondere zwei oder mehrere dieser Stoffe, die nahe beieinander liegende spezifische Dichten haben. Es ist auch möglich, Verbindungen einzusetzen, die zwei
- 30 oder mehr der genannten Substituenten tragen, beispielsweise Hydroxy- und Aminogruppen. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Dispersion jedoch nur einen dieser Stoffe, ganz besonders bevorzugt 9,10-Anthrachinon. Im folgenden werden die organischen, cyclischen, Keto- und/
- 35 oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen als Aufschlußhilfsmittel bezeichnet.

Es ist ein besonderes Merkmal des erfindungsgemäßen Mittels, daß die Aufschlußhilfsmittel, insbesondere 9,10-Anthrachinon, in fein verteilter Form vorliegen.

5 Beispielsweise können die Aufschlußhilfsmittel, insbesondere 9,10-Anthrachinon zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen mit Korngrößen unter 10 μm bestehen. Die Aufschlußhilfsmittel, insbesondere 9,10-Anthrachinon, bestehen vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Korngröße von unter 5 μm .

Als Tenside, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind, kommen praktisch alle kationischen, nichtionischen und anionischen Tenside infrage.

10 Als kationische Tenside kommen beispielsweise quarternäre langkettige und/oder oxäthylierte Amine, quarternäre Pyridiniumverbindungen oder langkettige Phosphoniumverbindungen infrage. Langkettig bedeutet dabei eine Kohlenstoffkette mit mindestens 4 C-Atomen, vorzugsweise mit mindestens
15 6 C-Atomen.

Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere: Trimethyl-hexadexyl-ammoniumbromid, Cetyl-pyridiniumbromid, Lauryl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Monoester des Triäthanolamins mit Stearinsäure als Ameisensäure oder
20 essigsäure Salze, N-Lauryl-methylbenzimidazol-chlorhydrat und Dodecyl-trimethyl-phosphoniumbromid.

Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende kationische Tenside sind z.B. in K.Lindner, Tenside - Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, Band 1,
25 Seiten 963-1041 (1964), beschrieben.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Äthylenoxid, an höhere Fettsäuren, Alkohole, Phenole, Säureamide, Mercaptane, Amine oder Alkylphenole, infrage. Die Anlagerungsprodukte
30 können beispielsweise aus 5 bis 50 Mol Alkylenoxid und 1 Mol Fettsäure, Alkohol, Phenol, Säureamid, Mercaptan, Amin oder Alkylphenol, die mindestens 4, vorzugsweise mindestens 6 C-Atome aufweisen, erhalten werden. Als nichtionogene Tenside kommen auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden,

insbesondere Äthylenoxid, an Polypropylenoxid oder an Zucker, sowie oxäthylierte und nicht-oxäthylierte Zuckerderivate, wie Fettsäureester des Pentaerythrits oder der Saccharose, infrage.

- 5 Beispiele für nichtionogene Tenside sind insbesondere: Anlagerungsprodukte von 5 bis 20 Mol Äthylenoxid an Stearinsäure, Oleylalkohol, Polypropylenglykol, Nonylphenol, Ölsäureamid und Dodecylamin.
- 10 Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende nichtionogene Tenside sind z.B. in N.Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Seiten 42 bis 95 (1976) und in K.Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, Band 1, Seiten 837 bis 917 (1964), beschrieben.
- 15 Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel anionische Tenside. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Alkylsulfonate, sulfatierte ungesättigte höhere Fettsäuren, Sulfonate von Polycarbonsäureestern, Alkylbenzolsulfonate, sulfatierte aliphatische Alkohole, mit einer anorganischen
- 20 mehrbasigen Säure, wie Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure, in saure Ester überführte Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an höhere Amine, Säuren, Phenole oder Alkohole, sowie Ligninsulfonate oder Derivate von Ligninsulfonaten, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd und Polyphosphate infrage.
- 25 Beispiele für anionische Tenside sind insbesondere: Natriumdodecylsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Dibutyl-naphthalinsulfonat, saure Schwefelsäureester des Anlagerungsproduktes von 2 Mol
- 30 Äthylenoxid an 1 Mol Nonylphenol, Natriumdioctylsulfosuccinat, Kondensationsprodukte aus Kresol, 2-Naphthol-6-sulfonsäure

- 7 -

und Formaldehyd, sowie Sulfonsäuren von Naphthalin, Terphenyl oder Ditolyläther jeweils kondensiert mit Formaldehyd. Alle anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Ammoniumsalze eingesetzt.

- 5 Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende anionische Tenside sind in K.Lindner, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Band 1, Seiten 571 bis 835 (1964), beschrieben.

- Das erfindungsgemäße Mittel enthält besonders bevorzugt
10 Ligninsulfonate und/oder Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd als Tenside.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auch beliebige Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden enthalten.

- Das erfindungsgemäße Mittel kann in zwei Formen zur Ver-
15 fügung gestellt werden, entweder in Form einer pulverförmigen Mischung, die in feinverteilter Form organische cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen und Tenside enthält, oder in Form einer Dispersion, welche die vorstehenden Bestandteile dispergiert in Wasser und/oder
20 einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 80°C, enthält. Das organische Lösungsmittel hat vorzugsweise einen Siedepunkt von über 100°C. Als organische Lösungsmittel kommen z.B. Alkohole, insbesondere mehrwertige Alkohole, sowie Säureamide und
25 substituierte Säureamide infrage. Beispiele hierfür sind: Dimethylformamid, Propylenglykol, Glykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Formamid, Glykol, Glycerin, Di-, Tri- und Polyole. In Verbindung mit Wasser wirken diese Lösungsmittel mit Siedepunkten über 100°C auch als

Eintrocknungsverhinderungsmittel. Falls die erfindungsgemäße Dispersion Wasser und organische Lösungsmittel enthält, können diese beiden Komponenten in beliebigem Mischungsverhältnis vorliegen. Vorzugsweise enthält
5 eine derartige Dispersion 5 bis 20 Gew.-% Lösungsmittel (bezogen auf die Gesamtdispersion).

Die erfindungsgemäße pulverförmige Mischung kann beispielsweise 30 bis 98 Gew.-% eines oder mehrere Aufschlußhilfsmittel, insbesondere 9,10-
10 Anthrachinon, in feinverteilter Form, und 2 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside enthalten. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße pulverförmige Mischung 50 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aufschluß-
15 hilfsmittel, insbesondere 9,10-Anthrachinon, in feinverteilter Form und 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside.

Erfindungsgemäße pulverförmige Mischungen können z.B. hergestellt werden, indem man die Komponenten einzeln
20 trocken mahlt und dann mischt oder, indem man zuerst die Mischung der Komponenten herstellt und diese mahlt. Das Mahlen wird vorzugsweise so durchgeführt, daß nach dem Mahlvorgang mindestens 80 Gew.-% der Aufschlußhilfs-
mittel eine Korngröße von unter 10 μm , vorzugs-
25 weise unter 5 μm , aufweist. Zur Durchführung eines derartigen Mahlvorganges kommen übliche Trockenzerkleinerungsapparate infrage, beispielsweise Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Stiftscheibenmühlen, Hammermühlen und Strahlmühlen. Die Strahlmühlen können beispielsweise mit Luft
30 oder Wasserdampf betrieben werden.

Die Tenside müssen nicht in fein verteilter Form vorliegen, also nicht notwendigerweise gemahlen werden, da sie im allgemeinen bei der Verwendung der pulverförmigen Mischung in Prozessen zur Zellstoffgewinnung leicht in Lösung gehen. Es ist jedoch bevorzugt, die Tenside vor dem Mahlvorgang zuzugeben. Damit kann gegebenenfalls eine Agglomeration der gemahlenen Teilchen verhindert werden.

Falls die erfindungsgemäßen pulverförmigen Mischungen in Zellstoffgewinnungsprozessen eingesetzt werden sollen, die im alkalischen Medium durchgeführt werden, kann es vorteilhaft sein, der Mischung geringe Mengen eines alkalisch reagierenden Stoffes zuzufügen. Solche Stoffe, z.B. NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder LiOH können z.B. in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmischung) zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße pulverförmige Mischung kann direkt in Verfahren zur Zellstoffgewinnung eingesetzt werden. Man kann jedoch auch die erfindungsgemäße pulverförmige Mischung zunächst durch Einrühren in Wasser, z.B. in 30 bis 300 Gew.-% Wasser (bezogen auf die pulverförmige Mischung), in eine Dispersion überführen und diese Dispersion im Verfahren zur Zellstoffgewinnung einsetzen.

Falls die erfindungsgemäße pulverförmige Mischung vor dem Einsatz in ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung in eine wäßrige Dispersion überführt wird, kann es vorteilhaft sein, der pulverförmigen Mischung Stoffe zuzusetzen, die eine Stabilisierung von Dispersionen bewirken. Solche Stoffe können z.B. sein: hochdisperse Kieselsäure, Magnesium- und Aluminiumsilikate, Montmorillonite, die auch orga-

nischen Basen enthalten können, Kreide und/oder Verdickungsmittel, wie Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, sowie Polyacrylate und/oder Polymethacrylate und/oder deren Mischpolymerisate, sowie Kombinationen der genannten Stoffe. Solche Stoffe können beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% der erfindungsgemäßen pulverförmigen Mischung zugesetzt werden. Vorzugsweise werden solche Stoffe in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen pulverförmigen Mischung zugesetzt.

Das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion kann beispielsweise 30 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Aufschlußhilfsmittel in fein verteilter Form, insbesondere 9,10-Anthrachinon, 0,5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside und mindestens 30 Gew.-% Wasser und/oder organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 80°C enthalten. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion 45 bis 65 Gew.-% Aufschlußhilfsmittel in fein verteilter Form, insbesondere 9,10-Anthrachinon, 1 bis 10 Gew.-% Tenside und mindestens 35 Gew.-% Wasser und/oder organisches Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion kann zusätzlich weitere Stoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, Eintrocknungsverhinderungsmittel, falls nicht bereits eines der genannten organischen Lösungsmittel zugegeben ist, und/oder Mittel zur Stabilisierung von Dispersionen.

Als Konservierungsmittel kommen Stoffe infrage, welche z.B. die Schimmelbildung und/oder den Bakterienbefall verhindern. Hierfür sind übliche Konservierungsmittel geeignet, wie Pentachlorphenolnatrium, Additionsprodukte von Paraformaldehyd mit aromatischen Alkoholen, insbesondere Benzylalkohol und/oder Formaldehydlösungen. Konservierungsmittel können dem erfindungsgemäßen Mittel in Form einer Dispersion beispielsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, zugesetzt werden.

Als Eintrocknungsverhinderungsmittel kommen z.B. übliche lösliche Eintrocknungsverhinderungsmittel infrage, die mit den vorstehend näher beschriebenen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von über 80°C identisch sein können. Besonders geeignet sind beispielsweise Formamid, Glykol, Glykolderivate, Glycerin, Di-, Tri- und Polyole. Eintrocknungsverhinderungsmittel können dem erfindungsgemäßen Mittel, wenn es in Form einer Dispersion vorliegt, beispielsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden (jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion).

Als Mittel, die eine Stabilisierung von Dispersionen bewirken, können die gleichen Mittel eingesetzt werden, die vorstehend für die erfindungsgemäßen pulverförmigen Mittel angegeben sind. Stabilisierungsmittel können dem erfindungsgemäßen Mittel in Form einer Dispersion beispielsweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% zugesetzt werden.

- Erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion können z.B. hergestellt werden, indem man Wasser oder Gemische von Wasser und der vorstehend beschriebenen Lösungsmittel, oder nur eines der vorstehend beschriebenen Lösungsmittel, 5 Tenside, eines oder mehrere Aufschlußhilfsmittel, insbesondere 9,10-Anthrachinon, und gegebenenfalls Stabilisierungsmittel, im gewünschten Verhältnis gemischt einem üblichen Naßzerkleinerungsapparat zuführt. Geeignete Naßzerkleinerungsapparate sind z.B. Knetter, Knetschnecken, 10 Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Dissolver, Korundscheibenmühlen und Schwingmühlen. Vorzugsweise werden schnellaufende Rührwerksmühlen mit Mahlkörpern verwendet, wobei die Mahlkörper vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich 0,1 bis 10 mm aufweisen. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise solange, 15 bis die festen Teilchen zu mindestens 80 Gew.-% eine Korngröße von unter 10 μ m, vorzugsweise unter 5 μ m, aufweisen. Die Konservierungsmittel und/oder Eintrocknungsverhinderungsmittel können gegebenenfalls vor oder nach der Mahlung der Disperison zugegeben werden.
- 20 Neben den zuvor beschriebenen Herstellungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Mittel in Form einer pulverförmigen Mischung können erfindungsgemäße pulverförmige Mischungen auch aus erfindungsgemäßen Mitteln in Form einer Dispersion durch Trocknen hergestellt werden. Eine 25 derartige Trocknung kann beispielsweise in einem Umluftschrank, in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Schaufeltrocknern, in Walzentrocknern, in Dünnschicht-

- 13 -

kontakttrocknern und in Gefriertrocknern durchgeführt werden. Vorteilhafterweise verwendet man für die Trocknung einen Sprühtrockner mit Zerstäuberscheiben, Zweistoffdüsen oder Einstoffdüsen. Man kann so ein rieselfähiges Granulat erhalten.

Falls das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion in Zellstoffgewinnungsprozesse eingesetzt werden soll, die in alkalischem Medium durchgeführt werden, kann es vorteilhaft sein, der Dispersion kleine Mengen eines alkalisch reagierenden Stoffes zuzusetzen. Solche Stoffe, z.B. wäßrige Natronlauge oder wäßrige Kalilauge, können z.B. in Mengen von 0 bis 2 Gew.-% zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein 9,10-Anthrachinon enthaltendes Mittel, findet Verwendung in Verfahren zur Zellstoffgewinnung. Das erfindungsgemäße Mittel kann bei der Zellstoffgewinnung vor der Kochung, vorteilhaft jedoch bereits vor der Imprägnierung eingespeist werden, in der das Lignocellulosematerial bei einer Temperatur von 80 bis 100°C mit der wäßrigen Lösung der Aufschlußchemikalien getränkt wird. Die wäßrige Lösung der Aufschlußchemikalien dient auch als Fördermedium zur Beschickung von Imprägnierer und/oder Kocher mit Lignocellulosematerial. Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein 9,10-Anthrachinon enthaltendes Mittel kann in die rücklaufende Lösung oder in die mit Hackschnitzeln beladene Lösung eindosiert werden, gegebenenfalls auch unmittelbar in den Imprägnierer oder Kocher.

Die Menge des erfindungsgemäßen Mittels beim Einsatz in der Zellstoffgewinnung kann so bemessen werden, daß bezogen auf das Lignocellulosematerial, z.B. 0,001 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Mittels zugefügt wird.

- 5 Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels wird das Aufschlußhilfsmittel in der Aufschlußflüssigkeit fein verteilt.

- 10 Das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion, insbesondere in Form einer 9,10-Anthrachinon enthaltenden Dispersion, hat zusätzliche Vorteile. So ist die Herstellung dieser Dispersion einfach. Das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion ist pumpfähig, d.h. es kann mit Hilfe einer zum Pumpen von Dispersionen geeigneten Pumpe, beispielsweise einer Schlauchquetschpumpe, einer Exzentrerschneckenpumpe oder 15 einer Kolbenpumpe dosiert und durch Rohrleitungen gefördert werden. Das erfindungsgemäße Mittel in Form einer Dispersion ist als Dispersion längere Zeit stabil. Eine derartige Dispersion kann wenigstens einige Tage, im allgemeinen eine oder mehrere Wochen, gelagert werden, wobei sich die dispergierten Stoffe nicht oder nur so wenig absetzen, bzw. 20 aufschwimmen, daß sie mit einfachen Mitteln, z.B. einem langsam laufenden Rührer, wieder in den dispergierten Zustand gebracht werden können. Das hat den Vorteil, daß eine größere Menge der Dispersion auf einmal hergestellt werden kann, deren Dosierung dann z.B. durch eine einfache Volumen- oder Mengemessung erfolgen kann. 25

- 30 Je nach dem, welche Möglichkeit vorteilhafter erscheint, kann das erfindungsgemäße Mittel auch als pulverförmige Mischung bereitgestellt werden, aus der gegebenenfalls erst kurz vor der Anwendung bei der Zellstoffgewinnung eine Dispersion hergestellt werden kann.

Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels in Verfahren zur Zellstoffgewinnung einschließlich der Zellstoffbleichung können die günstigen Effekte der Gegenwart von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Stoffen
5 optimal genutzt werden, da deren gleichmäßige Verteilung erreicht wird.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Mittel die Anforderungen für den Einsatz bei der Zellstoffgewinnung einschließlich der Zellstoff-
10 bleichung vollständig erfüllen, da wegen der geringen, doch merklichen Löslichkeit der organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen, insbesondere von 9,10-Anthrachinon, in Wasser mit einer Rekrystal-
15 lisation unter Teilchenvergrößerung zu rechnen war und somit nicht erwartet werden konnte, daß der fein verteilte Zustand und damit stabile Dispersionen über längere Zeiten aufrecht erhalten werden können.

Es wurde weiterhin ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien in Gegenwart von organischen,
20 cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen in Form des erfindungsgemäßen Mittels einsetzt. Mit Ausnahme des Einsatzes des erfindungs-
25 gemäßen Mittels kann dieses Verfahren in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann dieses Verfahren durchgeführt werden, in dem man Lignocellulosematerialien in einer Sulfitlösung, die sauer, neutral oder alkalisch sein kann, digeriert und der Digerierlösung vor oder nach Zugabe
30 des Lignocellulosematerials das erfindungsgemäße Mittel zuführt. Man kann das erfindungsgemäße Mittel auch in die bekannten Zellstoffgewinnungsverfahren einsetzen, die als Kraft-Verfahren und Polysulfid-Verfahren bezeichnet werden. Man kann das

erfindungsgemäße Mittel weiterhin in das bekannte Sauerstoff-Alkali-Verfahren zur Zellstoffgewinnung und/oder in die für die Zellstoffgewinnung bekannten Bleichverfahren einsetzen.

- 5 In das erfindungsgemäße Verfahren zur Zellstoffgewinnung und Zellstoffbleichung kann man das erfindungsgemäße Mittel beispielsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Lignocellulosematerial) einsetzen.

- Vorzugsweise wird in das erfindungsgemäße Verfahren 9,10-Anthrachinon in Form des erfindungsgemäßen Mittels eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz der im Rahmen des erfindungsgemäßen Mittels als besonders bevorzugt bezeichneten Mittel.

- Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine Reihe von Vorteilen. So ist beispielsweise die Dosierung und gleichmäßige Verteilung von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen ohne Schwierigkeiten möglich und es werden als Folge davon Zellstoffe einheitlicher Qualität erhalten. Weiterhin ist es möglich, die unter idealen Bedingungen im Labormaßstab festgestellten positiven Effekte des Zusatzes von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen in großtechnischen Zellstoffgewinnungsanlagen zu realisieren.

- Bei den Laborexperimenten wurden z.B. das Lignocellulosematerial in der Aufschluß- bzw. Bleichflüssigkeit bewegt, was die Verteilung der Zusatzstoffe erleichtert. In großtechnischen Zellstoffgewinnungsanlagen ist dies nur in untergeordnetem Maß der Fall und damit die Verteilung der Zusatzstoffe erschwert, wenn sie nicht in Form des erfindungsgemäßen Mittels eingesetzt werden.

BeispieleBeispiel 1

Eine Anschlammung von 500 g 9,10-Anthrachinon in einer Mischung aus 248 ml Wasser, 2 g Pentachlorphenolnatrium, 5 100 g Äthylenglykol und 150 g 50 %igem Natriumligninsulfonat, wie es bei der Zellstoffherstellung anfällt, wird in einer schnellaufenden Rührwerksmühle, wie sie in der Zeitschrift "Farbe und Lack" 71 (1965), Seite 377, beschrieben ist, 15 Minuten mit Glasperlen des Durchmessers 0,3 bis 0,4 mm, 10 gemahlen. Nach beendeter Mahlung liegt die Teilchengröße des Anthrachinons in der erhaltenen pumpbaren Dispersion unter 10,µm. Etwa 95 % der Teilchen sind kleiner als 5,µm. Auch nach mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur sedimentiert das Anthrachinon nicht.

15 Beispiel 2

Eine Anschlammung von 600 g 9,10-Anthrachinon in 316 ml Wasser und 60 g Äthylenglykol wird unter Zusatz von 20 g Natriumdinaphthylmethansulfonat in einer schnellaufenden Rührwerksmühle entsprechend Beispiel 1 gemahlen. Nach 20 beendeter Mahlung ist die Teilchengröße des Anthrachinons wie in Beispiel 1 angegeben. Anschließend werden als Verdickungsmittel 4 g eines quellfähigen Aluminium- oder Magnesiumsilikats in die Dispersion eingeührt. Die fließfähige Dispersion des Anthrachinons sedimentiert nicht und 25 ergibt beim Einrühren in die Holzaufschlußlauge des Kraft- und Sodaprozesses eine stabile Dispersion in der Holzaufschlußlauge.

Beispiel 3

Eine Anschlammung von 600 g 9,10-Anthrachinon in einer 30 Mischung aus 312 g Wasser, 60 g Äthylenglykol, 20 g Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd,

- 18 -

4 g quellfähigem Aluminiumsilikat, 3 g 45 %iger Natronlauge und 2 g einer Formaldehyd-Depot-Verbindung wird in einem Dissolver vorgemischt und in einer Mühle entsprechend Beispiel 1 gemahlen. Die Teilchengröße des Anthrachinons ist nach beendeter Mahlung wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhält eine pumpfähige Dispersion, die sich auch nach längerem Stehen nicht entmischt und gut in der sogenannten Weißlauge (= wäßrige Lösung der Aufschlußchemikalien) beim Kraft- und Soda-Prozeß dispergieren läßt.

10 Beispiel 4

Analog Beispiel 2 werden 600 g 9,10-Anthrachinon in 100 g Äthylenglykol, 250 g Wasser und 30 g Natriumligninsulfonat gemahlen und mit 20 g Kreide oder 5 g Methylcellulose verdickt und mittels Formaldehydadditionsprodukten konserviert. Man erhält wie in Beispiel 1 eine pumpfähige, stabile Dispersion.

Beispiel 5

Analog Beispiel 2 werden 600 g 9,10-Anthrachinon in 90 g Äthylenglykolmonoäthyläther, 250 g Wasser und 20 g Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd gemahlen, mit 20 g Kreide verdickt und mit 3 g 45 %iger Natronlauge alkalisch gestellt. Man erhält wie in Beispiel 4 eine pumpfähige, stabile Dispersion, die gut in Holzaufschlußlaugen des Kraft- und Soda-Prozesses eingerührt werden kann.

Beispiel 6

- 5 500 g 9,10-Anthrachinon werden in 490 g nach einem Zellstoffgewinnungsprozeß anfallender Ligninsulfonate enthaltender wäßriger Aufschlußlauge (=Schwarzlauge) wie in Beispiel 1 gemahlen und mit 1 Gew.-% quellfähigem Aluminiumsilikat verdickt, wobei eine stabile, pumpbare Anthrachinon-Dispersion erhalten wird, die sich gut in Holzaufschlußlauge einrühren läßt.

Beispiel 7

- 10 Eine Anschlammung von 500 g 9,10-Anthrachinon in einer Mischung aus 323 ml Wasser, 2 g Pentachlorphenolnatrium, 100 g Äthylenglykol und 75 g eines Kondensationsproduktes aus Kresol, 2-Naphthol-6-sulfonsäure und Formaldehyd, wird entsprechend Beispiel 1 zerkleinert. Aus der erhaltenen
15 Dispersion sedimentiert das Anthrachinon nicht.

Beispiel 8

- 20 Eine nach Beispiel 1 erhaltene Dispersion ohne Pentachlorphenolnatrium und mit der entsprechenden zusätzlichen Menge Wasser anstelle von Äthylenglykol wird mit 516 g 50 %igem wäßrigem Natriumligninsulfonat versetzt. Anschließend wird diese Dispersion im Zerstäubungstrockner (Eingangstemperatur 180°C, Ausgangstemperatur 90°C) getrocknet. Das erhaltene Granulat, bestehend aus 60 Gew.-% Anthrachinon und 40 Gew.-% Natriumligninsulfonat, kann

- 20 -

durch Einrühren in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses leicht verteilt werden.

Beispiel 9

- 5 Entsprechend Beispiel 8 erhält man durch Zugabe von 850 g 50 %igem wäßrigem Natriumligninsulfonat ein in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses leicht verteilbares Granulat, das 50 Gew.-% Anthrachinon und 50 Gew.-% Natriumligninsulfonat enthält.

Beispiel 10

- 10 Entsprechend Beispiel 8 wird durch Zugabe von 2084 g 50 %igem wäßrigem Natriumligninsulfonat ein in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses sehr leicht verteilbares Granulat, bestehend aus 30 Gew.-% Anthrachinon und 70 Gew.-% Natriumligninsulfonat, erhalten.

15 Beispiel 11

- Anthrachinonzubereitungen, die analog den Beispielen 8 bis 10 hergestellt wurden, wobei jedoch anstelle von Natriumligninsulfonat ein Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd eingesetzt wurde, sind durch
20 einfaches Einrühren in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses leicht verteilbar.

Anthrachinonzubereitungen, die in entsprechender Weise, jedoch mit einem Kondensationsprodukt aus sulfiertem Ditolyläther und Formaldehyd, oder einem Kondensations-

- produkt aus sulfiertem Diphenyläther und Formaldehyd, oder einem Kondensationsprodukt aus sulfiertem Terphenyl und Formaldehyd hergestellt wurden, sind ebenfalls durch einfaches Einrühren in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses leicht verteilbar.

Beispiel 12

- 500 g 9,10-Anthrachinon, das durch Strahlmahlung mit Luft auf Teilchengrößen unter 10 μ m zerkleinert wurde, wird mit 333 g Natriumligninsulfonat intensiv vermischt. Durch Einrühren dieser Präparation in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses wird eine Dispersion guter Feinverteilung erhalten.

Beispiel 13

- Durch Mischen von 500 g 9,10-Anthrachinon, das entsprechend Beispiel 12 zerkleinert wurde, und 500 g Natriumligninsulfonat erhält man eine Präparation, die in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses eingebracht eine gute Feinverteilung liefert.

Beispiel 14

- Durch Mischen von 500 g 9,10-Anthrachinon, das entsprechend Beispiel 12 zerkleinert wurde, mit 1117 g Natriumligninsulfonat erhält man eine Präparation, die 30 Gew.-% Anthrachinon und 70 Gew.-% Natriumligninsulfonat enthält. Diese Präparation führt in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Soda-Prozesses eingebracht, zu einer Dispersion guter Feinverteilung.

Beispiel 15

500 g 9,10-Anthrachinon und 50 g eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonat, Diphenyläthersulfonat, oder Ditolyläthersulfonat und Formaldehyd wurden in einer
5 Strahlmühle, die mit Luft betrieben wurde, auf Teilchengröße unter 10 μ m vermahlen. Diese Präparation führt, in 290 g Wasser oder entsprechende Mengen Kraft- oder Soda-
aufschlußlauge eingerührt, zu einer über längere Zeit
stabilen, pumpbaren Dispersion, die sich in weiterer Kraft-
10 bzw. Sodaaufschlußlauge gut verteilt.

Beispiel 16

500 g 9,10-Anthrachinon und 10 g Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd wurden zusammen vermahlen. Die erhaltene fein verteilte pulverige Mischung ergibt, in
15 330 g Wasser/Glykol-Mischung im Verhältnis 2:1 bis 10:1 oder entsprechende Mengen Kraft- bzw. Sodaaufschlußlauge
eingerührt, stabile, pumpbare Dispersionen, die sich in Kraft- bzw. Sodaaufschlußlaugen sehr gut verteilen.
20 Gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man 10 g Kondensationsprodukt aus Diphenylsulfonat und Formaldehyd oder 10 g Kondensationsprodukt aus Ditolylsulfonat und Formaldehyd einsetzt.

Beispiel 17

600 g 9,10-Anthrachinon, 100 g Kondensationsprodukt aus
25 Naphtalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Aluminiumsilikat

und 2 Natriumhydroxid wurden zusammen auf eine Teilchen-
größe von 5 bis 20 μ m strahlgemahlen. Man erhält eine
Präparation, die mit 600 g Wasser oder Holzaufschlußlauge
des Kraft- oder Soda-Prozesses verrührt, eine stabile Dis-
5 persion ergibt.

Beispiel 18

Wenn man die Beispiele 1 bis 17 unter Verwendung von Anthra-
chinonderivaten wie Monoalkyl-, Dialkyl-, Hydroxy-, Dihydroxy-,
Amino-, Alkoxy- und Alkylamino-anthrachinon bzw. entsprechend
10 substituierten Diels-Alder-Addukten von 1,3-Dienen an
1,4-Naphthochinonen oder 1,4-Benzochinon anstelle von
Anthrachinon einsetzt, erhält man stabile, pumpbare
Dispersionen, bzw. pulverige Mischungen, die sich mit den
angegebenen Flüssigkeitsmengen in stabile, pumpbare Dis-
15 persionen überführen lassen. Die erhaltenen Dispersionen
zeichnen sich durch problemlose Dispergierbarkeit in Kraft-
bzw. Sodaaufschlußlaugen aus.

Beispiel 19

400 g 9,10-Anthrachinon wurden in 580 g Äthylenglykol und
20 g Natrium-dinaphthylmethansulfonat analog Beispiel 1
20 auf der Perlmühle gemahlen. Man erhält wie in Beispiel 3
und 4 eine pumpfähige Dispersion, die stabil ist und gut
in Holzaufschlußlaugen des Kraft- und Soda-Prozesses einge-
rührt werden kann.

Patentansprüche

1. Mittel zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung,
dadurch gekennzeichnet, daß es organische, cyclische,
Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen
5 in feinverteilter Form und Tenside enthält.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
es mono-, di- und/oder polycyclische Verbindungen
enthält, die zwei Keto- und/oder zwei Hydroxygruppen
enthalten.
- 10 3. Mittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß es 9,10-Anthrachinon enthält.
4. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxy-
gruppen enthaltenden Verbindungen zu mindestens 80 Gew.-%
15 aus Teilchen mit Korngrößen unter 10 µm bestehen.
5. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß es Ligninsulfonate und/oder Kondensationsprodukte
aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd als Tenside
enthält.
- 20 6. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß es aus einer pulverförmigen Mischung besteht, die
30 bis 98 Gew.-% einer oder mehrerer organischen,
cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden
Verbindungen und 2 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer
25 Tenside enthält.
7. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß es aus einer Dispersion besteht, die 30 bis 70
Gew.-% einer oder mehrerer organischen, cyclischen,
Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen,
30 0,5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Tenside und
mindestens 30 Gew.-% Wasser und/oder organische, mit
Wasser mischbare Lösungsmittel mit einem Siedepunkt
von über 80°C, enthält.

8. Mittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Konservierungsmittel, Eintrocknungsverhinderungsmittel und/oder Mittel zur Stabilisierung von Dispersionen enthält.
- 5 9. Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien in Gegenwart von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen in Form eines Mittels entsprechend den
- 10 Ansprüchen 1 bis 8 einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 8 in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Lignocellulosematerial) einsetzt.
- 15



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
E	<u>DE - A - 2 537 785 (KOPPARFORS)</u> * Ansprüche 1-3; Seite 2, Absatz 2; Seite 3, letzter Absatz; Seite 7, letzter Absatz; Seite 8, Absatz 1, Tabelle I; Seite 10, letzter Absatz; Seite 11, Absatz 1, Tabelle II *	1,6,7, 9,10	D 21 C 3/00 C 07 C 49/00
	--		
	<u>FR - A - 950 573 (J. FISCHER et al)</u> * Zusammenfassung, Punkte 1-4; Seite 3, Zeilen 19-34 *	1,5,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) D 21 C 3/00
	--		
	<u>US - A - 2 049 567 (L.L. LARSON et al)</u> * Ansprüche 1,2,5 *	1,9	
	--		
	<u>FR - A - 2 410 699 (SANDOZ)</u> * Ansprüche 1,6-8; Seite 3, Zeilen 25-28; Seite 5, Zeilen 27-33; Seite 6, Zeilen 3-16; Seite 7, Zeilen 8-35 *	1-3,7, 9,10	

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	26-09-1979	NESTBY	