

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **80105969.2**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 79/37**  
**B 01 F 3/12, D 21 C 3/22**  
**D 21 C 9/10**

22 Anmeldetag: **02.10.80**

30 Priorität: **12.10.79 DE 2941385**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.04.81 Patentblatt 81/16**

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

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

72 Erfinder: **Schnegg, Peter, Dr.**  
**Heidberger Strasse 44**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

72 Erfinder: **Blank, Heinz Ulrich, Dr.**  
**Am Geusfelde 35**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

72 Erfinder: **Klag, Günther, Dr.**  
**Emil-Nolde-Strasse 19**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

54 **Dispersionen von Nitroanthrachinonen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft Dispersionen von Nitroanthrachinonen in flüssigen Dispergiermitteln gleicher oder ähnlicher spezifischer Dichte wie die Nitroanthrachinone. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen und deren Verwendung zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerial.

**EP 0 027 213 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen-Bayerwerk  
B/bc/c

Dispersionen von Nitroanthrachinonen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

5 Nitroanthrachinone üben eine günstige Wirkung bei bestimmten Verfahren zur Gewinnung und Bleichung von Zellstoff aus Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh und Bagasse aus, wenn sie in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Lignocellulosematerials, eingesetzt werden.

10 Die Nitroanthrachinone liegen im allgemeinen in Form von Pulvern vor. Die Anwendung derartiger pulverförmiger Nitroanthrachinone in Verfahren zur Gewinnung von Zellstoffen aus Lignocellulosematerialien und zu deren Bleichung bereitet jedoch Schwierigkeiten. Setzt man die pulverförmigen Nitroanthrachinone dem aufzuschließenden Lignocellulosematerial unmittelbar zu, so gelangen die feineren Anteile der Nitroanthrachinone leicht staubförmig in die Umgebung. Auf diese Weise werden sie nicht nur der zgedachten Verwendung entzogen, sondern führen auch zur Be-  
15 lästigung der in der Nähe der Zugabestelle arbeitenden Menschen und können sogar Staubexplosionen verursachen. Außerdem ist wegen der relativ geringen  
20 Mengen der benötigten Nitroanthrachinone eine gleich-

mäßige Verteilung schwierig. Eine gleichmäßige Verteilung der Nitroanthrachinone ist jedoch zur Erzielung einer einheitlichen Zellstoffqualität unerläßlich.

- 5 Eine gleichmäßige Verteilung der Nitroanthrachinone wird auch dadurch erschwert, daß die Nitroanthrachinone in Wasser und in den in der Zellstoffgewinnung verwendeten wäßrigen Aufschlußlösungen im allgemeinen nicht nur sehr wenig löslich sind, sondern auch schlecht
- 10 benetzt werden. Infolge der schlechten Benetzung lassen sich die feineren Anteile der pulverförmigen Nitroanthrachinone nicht oder nur schlecht einrühren und schwimmen stattdessen unbenetzt, gegebenenfalls unter Einschluß von Luft, auf der Oberfläche.
- 15 Da die Nitroanthrachinone ein relativ hohes spezifisches Gewicht haben (z.B. hat 2.7-Dinitroanthrachinon bei 20°C ein spezifisches Gewicht von 1,558 g/cm<sup>3</sup>), setzen sich die gröberen Anteile der pulverförmigen Nitroanthrachinone, beim Einrühren in
- 20 Wasser oder in die Aufschlußlösung, rasch ab und bilden nach kurzem Stehen am Gefäßboden eine kompakte, nur mit Schwierigkeiten wieder aufwirbelbare Schicht. Die Zugabe der Nitroanthrachinone direkt zur Kochlauge, in die Mischung von Lignocellulose-
- 25 materialien und Kochlauge oder in Form einer Anschlammung in Wasser ist also kein Weg, die erforderliche gleichmäßige Verteilung der Nitroanthrachinone zu erreichen.

Es wurde nun gefunden, daß sich die vorstehend beschriebenen Schwierigkeiten bei der Anwendung der Nitroanthrachinone vermeiden lassen, wenn man die Nitroanthrachinone in Form bestimmter Dispersionen einsetzt. Diese Dispersionen werden dadurch erhalten, daß man die Nitroanthrachinone dispergiert und zwar nicht in üblichen Dispersionsmitteln, z.B. Wasser, sondern in Dispersionsmitteln, die die gleiche oder eine ähnliche Dichte aufweisen, wie die zu dispergierenden Nitroanthrachinone.

Die Erfindung betrifft daher Dispersionen von Nitroanthrachinonen in flüssigen Dispersionsmitteln, die die gleiche oder eine ähnliche Dichte wie die Nitroanthrachinone aufweisen.

Im Rahmen der Erfindung 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 für Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh, Bagasse und Gräser, sowie Bleichverfahren für teilweise oder weitgehend aufgeschlossene Lignocellulosematerialien.

Als Vertreter der erfindungsgemäß zu dispergierenden Nitroanthrachinone seien beispielsweise Mono- oder Dinitroanthrachinone genannt, die gegebenenfalls zusätzlich zu den Nitrogruppen einen oder mehrere weitere Substituenten aufweisen können. Als weitere

Substituenten kommen beispielsweise Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-, Amino-, Hydroxy-, Carboxy- und/oder Sulfo-  
gruppen und/oder annellierte iso- oder heterocycli-  
sche Ringe in Frage. Bevorzugt als weitere Substitu-  
enten sind Alkyl- und Alkoxygruppen mit je 1 bis 4  
5 C-Atomen, sowie Chloro- und/oder Sulfogruppen. Die  
Anzahl der weiteren Substituenten kann beispiels-  
weise 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, betragen. Als  
Vertreter solcher Mono- und Dinitroanthrachinone  
10 seien beispielsweise genannt: 1- und 2-Nitroanthra-  
chinon, 1.5-, 1.6-, 1.7-, 1.8-, 2.6- und 2.7-Di-  
nitroanthrachinon; 1-Nitro-5-, 1-Nitro-6-, 1-Nitro-  
8-, 2-Nitro-1-chlor-anthrachinon, 2-Nitro-4.5-  
dichlor-anthrachinon; 2-Nitro-1.4-, 1-Nitro-5.8-  
15 diamino-anthrachinon; 1-Nitro-4-amino-anthrachinon;  
1.3-Dinitro-4-amino-anthrachinon; 1-Nitro-4-hydroxy-  
anthrachinon, 1-Nitro-3.4-, 1-Nitro-5.8-, 1.5-Di-  
nitro-4.8-dihydroxy-anthrachinon; 1.5-Dinitro-4.8-  
dihydroxy-anthrachinon, 1.8-Dinitro-  
20 4.5-dihydroxy-anthrachinon; 2-Nitro-3.4.7-trihydroxy-  
anthrachinon; 1-Nitro-4-ethoxy-anthrachinon; 1-Nitro-  
2-, 2-Nitro-3-carboxy-anthrachinon; 1-Nitro-3-carboxy-  
4-amino-anthrachinon; 4.4'-Dinitro-1.1-dianthrimid;  
1-Nitro-4-, 2-Nitro-1-methyl-anthrachinon; 1-Nitro-  
25 4-brom-anthrachinon und 1-Nitro-5-ethoxy-anthrachinon.

Unter Nitroanthrachinonen sind im Rahmen der vorlie-  
genden Erfindung auch die partiell kernhydrierten  
Derivate von Nitroanthrachinonen und/oder deren  
tautomere Formen zu verstehen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen 1- und 2-Nitroanthrachinon, 1.5-, 1.6-, 1.7-, 1.8-, 2.6- und/oder 2.7-Dinitroanthrachinon.

5 Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen  
Dispersionen Mischungen von unsubstituierten Mono-  
und/oder Dinitroanthrachinonen. Solche Mischungen  
fallen beispielsweise bei der technischen Nitrie-  
rung von Anthrachinon und/oder Mononitroanthrachinonen  
an. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Dis-  
10 persionen Mischungen von Mono- und/oder Dinitroanthra-  
chinonen enthalten, die anfallen, wenn man Anthra-  
chinon in technischem Maßstab mono- oder dinitriert oder  
Mononitroanthrachinongemische nitriert und aus den  
dabei anfallenden Nitrierungsprodukten die als Farb-  
15 stoffzwischenprodukte wertvollen Isomeren, z.B.  
1-Nitro-, 1.5-Dinitro- und/oder 1.8-Dinitroanthra-  
chinon abtrennt. Die letztgenannten Mischungen ent-  
halten als wesentliche Bestandteile 1.5-, 1.6-, 1.7-,  
1.8-, 2.6- und 2.7-Dinitroanthrachinon. Als Nitro-  
20 anthrachinone besonders bevorzugte Mischungen ent-  
halten beispielsweise 0 bis 3 Gew.-% 1-Nitroanthra-  
chinon, 5 bis 12 Gew.-% 1.5-Dinitroanthrachinon,  
15 bis 35 Gew.-% 1.6-Dinitroanthrachinon, 15 bis 35  
Gew.-% 1.7-Dinitroanthrachinon, 15 bis 50 Gew.-%  
25 1.8-Dinitroanthrachinon, 0,5 bis 3 Gew.-% 2.6-  
Dinitroanthrachinon und 0,5 bis 3 Gew.-% 2.7-  
Dinitroanthrachinon.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen an Nitroanthrachinonen kann von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Dispersionen, betragen.

- 5 Als erfindungsgemäß zu verwendende flüssige Dispersionsmittel sind solche Flüssigkeiten geeignet, die die gleiche oder eine ähnliche Dichte aufweisen wie die zu dispergierenden Nitroanthrachinone, d.h. Flüssigkeiten, deren Dichte im Bereich von 1,2 bis 1,85  
10 g/ml, vorzugsweise 1,4 bis 1,65 g/ml liegt. Bei diesen als Dispersionsmittel geeigneten Flüssigkeiten kann es sich um Lösungen oder Dispersionen handeln.

- Als erfindungsgemäße Dispersionsmittel seien beispielsweise  
15 Elektrolytlösungen wie wäßrige Lösungen von Metallhydroxiden und/oder -salzen und/oder Säuren und/oder wäßrige Lösungen von Stickstoffbasen und/oder von Salzen von Stickstoffbasen, z.B. die wäßrigen Lösungen von Hydroxiden, Sulfiden, Sulfiten,  
20 Bisulfiten, Sulfaten, Thiosulfaten, Carbonaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und Nitriten des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Calciums und/oder Magnesiums und/oder von Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure genannt.

- 25 Bevorzugte Lösungen sind die wäßrigen Lösungen von Natriumhydroxid, Natriumsulfid, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumsulfid,  
30 Magnesiumbisulfit, Calciumbisulfit und/oder Ammoniumsulfit.

Besonders bewährt haben sich wäßrige Kaliumcarbonat-Lösung und Schwefelsäure.

5 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, solche wäßrigen Elektrolyt-Lösungen zu verwenden, wie sie in den verschiedenen Stadien der Zellstoffgewinnung ohnehin verwendet werden bzw. anfallen. Die Dichte der in den Verfahren anfallenden Elektrolytlösungen, z.B. der sogenannten Weißlaugen, Kochlaugen, Schwarzlaugen, 10 Dicklaugen und/oder Grünlaugen kann gegebenenfalls durch Aufkonzentrieren, z.B. Verdampfen von Wasser, oder durch Zugabe zusätzlicher Elektrolytmengen auf die erforderlichen Werte eingestellt werden.

15 Unter den genannten Laugen werden folgende Lösungen verstanden:

Als Kochlauge werden Lösungen bezeichnet, die vor dem Aufschluß mit dem Lignocellulosematerial vereinigt werden. Sie können in ihrer Zusammensetzung 20 je nach Art des aufzuschließenden Lignocellulosematerials und des angewendeten Aufschlußverfahrens in Art und Konzentration der Bestandteile in weiten Grenzen schwanken. Beispielsweise kann die Kochlauge 8 bis 20 Gew.-% Alkalimetallbase ausgedrückt 25 als Prozent effektives Alkali, bezogen auf das Gewicht des Lignocellulosematerials, daneben normalerweise auch Alkalimetallcarbonat, enthalten. Kochlauge kann aber auch beispielsweise 8 bis 15 Gew.-% Alkalimetallbase, ausgedrückt als Prozent effektives

Alkali (TAPPI T-120 S 61), bezogen auf Lignocellulosematerial, und 5 bis 40 Gew.-% Alkalimetallsulfid, ausgedrückt als Prozent Sulfidität (TAPPI T-1203 OS-61), enthalten. Diese Kochlauge enthält normalerweise auch  
5 Alkalimetallsulfat und Alkalicarbonat, gegebenenfalls auch Schwefel in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%.

Als Schwarzlaugen werden die nach erfolgtem Aufschluß des Lignocellulosematerials vom Zellstoff abgetrennten gebrauchten Kochlaugen bezeichnet. Diese enthalten als organische Bestandteile die löslich gemachten  
10 Begleitsubstanzen der Cellulose, beispielsweise Ligninsulfonate und/oder Alkalilignine, gegebenenfalls auch Hemicellulosen und niedermolekulare Umwandlungsprodukte der Bestandteile des Lignocellulosematerials,  
15 als anorganische Bestandteile beispielsweise in der Hauptsache Alkalimetallsulfat und Alkalimetallcarbonat, sowie an saure organische Bestandteile gebundene Alkalimetallbase, daneben normalerweise auch freie Alkalimetallbase, Alkalisulfid, Alkalisulfit und  
20 Alkalithiosulfat. Das spezifische Gewicht der Schwarzlaugen schwankt je nach Konzentration der gelösten Stoffe im allgemeinen von 1,05 bis 1,2 g/ml. Der Feststoffgehalt kann sich beispielsweise in den Grenzen von 10 bis 70 Gew.-% bewegen.

25 Als Dicklauge werden jene Schwarzlaugen bezeichnet, die aufgrund eines hohen Feststoffgehaltes von beispielsweise mehr als 50 Gew.-% bei Raumtemperatur hochviskos sind. Dicklaugen können je nach Auf-

schlußverfahren unmittelbar durch Abtrennung von Zellstoffen erhalten werden oder durch Eindampfen von Schwarzlaugen mit geringem Feststoffanteil.

Als Grünlaugen werden die Lösungen bezeichnet, die  
5 beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% Alkalimetallcarbonat und beispielsweise 1 bis 5 Gew.-% Alkalimetallsulfid enthalten. Sie werden aus Wasser und jener Salzschnmelze bereitet, die beim Verbrennen der organischen Bestandteile der Dicklaugen anfällt. Normalerweise  
10 enthalten Grünlaugen auch Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat und Schwefel. Grünlauge weist beispielsweise ein spezifisches Gewicht im Bereich von 1,1 bis 1,30 g/ml auf.

Die aus Grünlaugen durch Behandlung mit gebranntem  
15 Kalk erhaltenen Laugen werden als Weißlaugen bezeichnet. Weißlaugen enthalten beispielsweise 80 bis 200 g Alkalimetallbase, 10 bis 80 g Alkalimetallsulfid und 20 bis 50 g Alkalimetallcarbonat pro Liter Lösung. Normalerweise enthalten sie außerdem noch Alkali-  
20 metallsulfit, Alkalimetallsulfat und Alkalimetallthiosulfat, gegebenenfalls auch Schwefel. Ihr Feststoffgehalt beträgt beispielsweise etwa 10 bis 35 Gew.-%. Das spezifische Gewicht der Weißlaugen liegt beispielsweise zwischen 1,1 und 1,3 g/ml.

25 Eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersionen ist dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Netzmittel enthalten. Als Netzmittel kommen kationische, anionische oder nichtionische Netzmittel in Frage, vorzugsweise solche, welche in den Ver-

fahren zur Zellstoffgewinnung als Nebenprodukte anfallen. Beispiele hierfür sind Schwarzlauge, Dicklauge und/oder die daraus erhältlichen Ligninsulfonate oder Alkalilignine. Die Netzmittel können, bezogen auf das Gewicht der Dispersionen, in Mengen von beispielsweise 0,01 bis 20 %, vorzugsweise von 0,05 bis 10 Gew.-%, zugesetzt werden. Der Zusatz von Netzmitteln kann beispielsweise so erfolgen, daß vor Bereitung der Dispersion dem pulverförmigen zu dispergierenden Stoff pulverförmiges Netzmittel zugegeben wird. Das Netzmittel kann aber auch dem flüssigen Dispersionsmittel in flüssiger oder fester Form beigefügt werden.

Eine weitere besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersionen ist dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich die Viskosität erhöhende Stoffe enthalten. Als die Viskosität erhöhende Stoffe kommen beispielsweise wasserlösliche polymere Verbindungen, wie Polyvinylalkohol und/oder Methylcellulose, in Frage. Es kann auch Dicklauge verwendet werden, d.h. beispielsweise auf 50 bis 70 Gew.-% Feststoffanteil eingeeengte Schwarzlauge. Reine Dicklauge mit einem Feststoffanteil von beispielsweise 64 Gew.-%, welche bei 20°C eine hochviskose Masse darstellt, bildet z.B. bei 80°C mit Nitroanthrachinonverbindungen eine stabile Dispersion. Der günstige viskositätserhöhende Effekt der Dicklauge wirkt sich noch aus bei Mischungen aus 60 Teilen Dicklauge und 40 Teilen Wasser oder bei Mischungen aus 50 Teilen Dicklauge und 50 Teilen Weißlauge. Als die Viskosität erhöhende Stoffe können auch anorganische Stoffe, wie Polysilikate, beispiels-

weise pyrogen gewonnene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  eingesetzt werden. Der Einsatz anorganischer, die Viskosität erhöhender Stoffe ist aber nicht besonders vorteilhaft, da diese durch Verbrennung nicht beseitigt werden und sich im Zellstoffgewinnungsverfahren anreichern können. Besonders bevorzugt als die Viskosität erhöhende Stoffe werden deshalb Polyvinylalkohol und Methylcellulose verwendet. Die Verwendung von Dicklauge oder Dicklauge enthaltenden Mischungen mit Wasser oder Elektrolytlösungen ist ebenfalls günstig.

Polyvinylalkohol und/oder Methylcellulose werden beispielsweise in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispersionsmittels, Dicklauge in Mengen von beispielsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispersionsmittels, eingesetzt.

Der Zusatz die Viskosität erhöhender Stoffe hat sich besonders bei Verwendung von Dispersionsmitteln bewährt, deren Dichte merklich von der Dichte des zu dispergierenden Nitroanthrachinons abweicht. Bei Verwendung der die Viskosität erhöhenden Stoffe lassen sich auch noch mit Dispersionsmitteln, deren Dichte an der unteren Grenze des erfindungsgemäßen Dichtebereiches, d.h. bei  $1,2 \text{ g/ml}$ , liegt, stabile Dispersionen herstellen. Bei Verwendung wässriger Elektrolytlösungen als Dispersionsmittel kann durch die

Verwendung die Viskosität erhöhender Stoffe Elektrolyt eingespart werden.

Ein ähnlicher Effekt, wie beim Zusatz von die Viskosität erhöhenden Stoffen wird bei den erfindungsgemäßen Dispersionen erhalten, wenn man als Dispersionsmittel Trägerdispersionen verwendet. Unter dem Begriff Trägerdispersion wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Dispersionsmittel verstanden, das bereits vor Zugabe der Nitroanthrachinone als Dispersion vorliegt. Derartige Trägerdispersionen werden z.B. erhalten, wenn man Dicklauge oder Schwarzlauge mit konzentrierten wäßrigen Elektrolytlösungen oder festen Elektrolyten, insbesondere Natronlauge oder Ätznatron, versetzt. Die Verwendung von Trägerdispersionen als Dispersionsmittel hat den Vorteil, daß sie die Verwertung von prozeßeigenen Abfallstoffen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen gestattet.

Die Temperatur ist für Herstellung, Stabilität und Anwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht entscheidend und kann in weiten Grenzen schwanken. Aus praktischen Gründen wird die Temperatur für Herstellung, Lagerung und Anwendung zwischen Raumtemperatur und der Temperatur gewählt, bei der unter normalem Druck keine merklichen Mengen Wasser verdampfen und auf diese Weise das spezifische Gewicht des Dispersionsmittels verschieben.

Beim Einsatz von Dicklauge als Netzmittel, als viskositätserhöhendem Stoff und/oder als Komponente

bei der Herstellung einer Trägerdispersion empfiehlt  
sich eine Arbeitstemperatur von 50 bis 90°C, da Dick-  
lauge bei Kontakt mit kaltem Wasser oder kalter Elek-  
trolytlösung erstarrt und nur langsam aufgelöst oder  
5 dispergiert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen  
kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann das  
zu dispergierende Nitroanthrachinon in das gegebenen-  
falls mit Netzmittel und/oder viskositätserhöhendem  
10 Stoff versetzte Dispersionsmittel eingerührt werden.  
Das zu dispergierende Nitroanthrachinon kann auch  
in das Dispersionsmittel, z.B. eine dichtegleiche  
oder dichte ähnliche wäßrige Elektrolytlösung oder  
Trägerdispersion eingerührt und die so erhaltene Dis-  
15 persion nachfolgend mit einem Netzmittel und/oder  
einem viskositätserhöhenden Stoff versetzt werden.  
Man kann auch so vorgehen, daß man das zu disper-  
gierende Nitroanthrachinon zunächst mit einem Netz-  
mittel in fester oder flüssiger Form vermischt und  
20 dann dieses Gemisch in das Dispersionsmittel, z.B.  
eine Elektrolytlösung oder eine Trägerdispersion,  
einbringt. Weiterhin kann man das zu dispergierende  
Nitroanthrachinon mit dem festen Elektrolyten, bei-  
spielsweise Natriumhydroxid, gegebenenfalls zusammen  
25 mit einem Netzmittel, mischen und zu dieser Mischung  
Wasser zugeben oder diese Mischung in Wasser geben.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Dispersionen  
sind dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 70 Gew.-%,  
bezogen auf das Gewicht der Dispersion, einer tech-

nischen Mischung von Nitroanthrachinonen enthalten, und  
70 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Disper-  
sion, einer wäßrigen Lösung einer Dichte von 1,45 bis  
1,62 g/ml von Natriumhydroxid, Natriumsulfid, Natrium-  
5 sulfid, Natriumthiosulphat, Natriumcarbonat, Kalium-  
carbonat, Magnesiumbisulfit, Calciumbisulfit, Ammonium-  
sulfit, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure, vorzugs-  
weise von Natriumhydroxid und vor allem Kaliumcarbonat  
oder Schwefelsäure, sowie gegebenenfalls 0,05 bis  
10 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Disper-  
sion, an Netzmittel und in der gegebenenfalls die  
wäßrige Lösung zu 50 bis 100 Gew.-% durch Dicklauge  
oder durch eine Trägerdispersion ersetzt ist.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der  
15 erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere der  
technische Mischungen von Nitroanthrachinonen  
enthaltenden Dispersionen, in Verfahren zur Zell-  
stoffgewinnung. Die erfindungsgemäßen Dispersionen  
können bei der Zellstoffgewinnung vor der Kochung,  
20 vorteilhaft jedoch bereits vor der Imprägnierung,  
eingespeist werden, in der Lignocellulosematerial  
bei einer Temperatur von 80 bis 100°C mit der wäß-  
rigen Lösung der Aufschlußchemikalien getränkt wird.  
Die wäßrige Lösung der Aufschlußchemikalien dient  
25 zugleich als Fördermedium zur Beschickung von Im-  
prägnierer und/oder Kocher mit dem Lignocellulose-  
material. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können  
in die rücklaufende Lösung oder in die mit Hackschnit-  
zeln beladene Lösung dosiert eingepumpt werden,

gegebenenfalls auch unmittelbar in den Imprägnierer oder Kocher. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen werden bei diesem Aufschlußverfahren Zellstoffe einer ausgezeichnet einheitlichen Qualität  
5 erhalten.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden bei ihrer Verwendung in der Zellstoffgewinnung in solchen Mengen eingesetzt, daß die Menge an zugesetztem Nitroanthrachinon 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das  
10 Trockengewicht des zu verarbeitenden Lignocellulosematerials beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen ist einfach und kann ohne spezielle Apparate erfolgen. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können mit  
15 Hilfe geeigneter Pumpen, beispielsweise Schlauchquetschpumpen, Exenterschneckenpumpen oder Kolbenpumpen dosiert und durch Rohrleitungen gefördert werden. Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind über längere Zeiträume stabil. Sie können wenigstens  
20 einige Tage, im allgemeinen aber sogar über mehrere Wochen gelagert werden. Infolge ihrer Stabilität kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen örtlich getrennt von der Zellstoffgewinnung erfolgen, beispielsweise bei den Herstellern der  
25 Nitroanthrachinone. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen kann jedoch auch bei der Zellstoffherstellung erfolgen, da mit Ausnahme der zu dispergierenden Nitroanthrachinone nur solche Stoffe erforderlich sind, die bei der Zellstoffgewinnung

ohnehin verwendet werden und/oder anfallen.

Die Dosierung der erfindungsgemäßen Dispersionen ist besonders einfach. Bei gegebener Förderleistung einer Dosierpumpe kann man die Dosierung des dispergierten Stoffes in der Zellstoffgewinnungsanlage  
5 verändern, indem man höhere Gehalte an dispergiertem Stoff durch Zugabe von pulverförmigem Nitroanthrachinon und niedrigerer Gehalte an dispergiertem Stoff durch Zugabe von Dispersionsmittel einstellt.  
10 Auf diese Weise können die erfindungsgemäßen Dispersionen den Betriebsbedingungen der Zellstoffgewinnung angepaßt und verändert werden, gegebenenfalls ohne die Fördermenge der Dosierpumpe verändern zu müssen.

15 Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Verfahren zur Zellstoffgewinnung einschließlich der Zellstoffbleichung kann die günstige Wirkung der Nitroanthrachinone als Aufschlußmittel optimal genutzt werden. Die organischen Bestandteile der  
20 erfindungsgemäßen Dispersionen werden bei der Verbrennung der Prozeßabwässer mitverbrannt. Die anorganischen Bestandteile der erfindungsgemäßen Dispersionen, insbesondere die wäßrigen Elektrolytlösungen, können so ausgewählt werden, daß keine prozeßfremden Stoffe in das jeweilige Zellstoffgewinnungsverfahren gelangen.  
25

Mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionsmittel lassen sich Nitroanthrachinone eines brei-

ten Korngrößenbereiches in stabile Dispersionen überführen. Die Korngröße der zu dispergierenden Nitroanthrachinone kann bis zu 5 mm betragen; vorzugsweise liegt die Korngröße der zu dispergierenden Nitroanthrachinone im Bereich von 0,1 $\mu$ m bis 3 mm. Da die Korngrößenverteilung der dispergierten Nitroanthrachinone keinen Einfluß auf die Stabilität der Dispersionen hat, lassen sich erfindungsgemäß technische Mischungen von Nitroanthrachinonen so dispergieren, wie sie bei der technischen Herstellung anfallen.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Dispersionen die Anforderungen für den Einsatz bei der Zellstoffgewinnung einschließlich der Zellstoffbleichung vollständig erfüllen. Stabile Dispersionen werden bekanntermaßen nur dann erhalten, wenn die dispergierten Teilchen eine Korngröße von weniger als 10 $\mu$ m aufweisen. Bei gröberen Dispersionen setzen sich die dispergierten Teilchen normalerweise früher oder später ab (s. Römpp, Chemielexikon 6. Aufl., Spalte 6285 (1966)). Teilchen einer Korngröße unter 10 $\mu$ m können aber nur mit Hilfe aufwendiger Mahlverfahren erhalten werden. Solche Mahlverfahren sind bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht erforderlich.

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist, daß sie sich mit Dispersionsmitteln herstellen lassen, die eine Anpassung an das jeweilige Zell-

stoffgewinnungsverfahren gestatten. Es kann praktisch für jedes übliche Zellstoffgewinnungsverfahren eine erfindungsgemäße Dispersion zur Verfügung gestellt werden, bei der keine prozeßfremden Stoffe einge-  
5 bracht werden müssen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien in Gegenwart von Nitroanthrachinonen, das dadurch ge-  
10 kennzeichnet ist, daß man die Nitroanthrachinone in Form der erfindungsgemäßen Dispersion anwendet.

Die Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien als solche werden in an sich bekannter Weise durchgeführt. Beispielsweise können diese Verfahren durchgeführt werden, indem man Lignocellulosematerialien in einer Sulfitlösung, die sauer, neutral oder  
15 alkalisch sein kann, digeriert und der Digerierlösung vor oder nach Zugabe des Lignocellulosematerials die erfindungsgemäßen Dispersionen zusetzt. Man kann die erfindungsgemäßen Dispersionen auch in den bekannten  
20 Zellstoffgewinnungsverfahren einsetzen, die als Kraft-Verfahren, Soda-Verfahren und Polysulfid-Verfahren bezeichnet werden. Man kann die erfindungsgemäßen Dispersionen weiterhin in dem bekannten Sauerstoff-Alkali-Verfahren zur Zellstoffgewinnung und/oder in  
25 den für die Zellstoffgewinnung bekannten Bleichverfahren einsetzen.

Beispiel 1

40 g einer technischen Mischung von Nitroanthrachinonen  
(Zusammensetzung: 30,7 Gew.-% 1.8-, 27,1 Gew.-% 1.6-,  
23,0 Gew.-% 1.7-, 10,0 Gew.-% 1.5-, 1,1 Gew.-% 2.7-,  
5 1,0 Gew.-% 2.6-Dinitroanthrachinon; 0,7 Gew.-% 1-Ni-  
troanthrachinon und 6,4 Gew.-% sonstige Nitroanthra-  
chinone; Korngröße: 40 bis 400µm) werden in 60 g  
66 %iger wäßriger Schwefelsäure eingetragen.

Man erhält zunächst eine dünnflüssig-grünliche Dis-  
10 persion, auf der ein Teil des dispergierten Nitro-  
anthrachinons infolge eingeschlossener Luft auf-  
schwimmt. Durch langsames Rühren wird eine gleich-  
mäßige stabile Dispersion erhalten.

Beispiel 2

15 150 g der in Beispiel 1 beschriebenen technischen Mi-  
schung von Nitroanthrachinonen werden in ein Gemisch  
aus 90 g 66 %iger Schwefelsäure und 10 g Schwarzlauge  
(Dichte: 1,07 g/ml) eingerührt. Es wird eine schwach-  
viskose, 60 %ige Dispersion erhalten. Der sich aus  
20 der Dispersion abscheidende Bodensatz läßt sich auch  
nach längerem Stehen noch gut aufrühren.

Beispiel 3

40 g der in Beispiel 1 beschriebenen technischen Mi-  
schung von Nitroanthrachinonen werden in eine Dis-  
25 persion (Trägerdispersion) eingerührt, die durch Ver-  
rühren von 9,6 g Schwarzlauge (Dichte: 1,07 g/ml)  
und 50,4 g Natronlauge (Dichte: 1,51 g/ml) herge-  
stellt worden war.

Es wird eine dickflüssige, über mehrere Monate stabile Dispersion erhalten, die sich ohne Schwierigkeiten pumpen läßt.

#### Beispiel 4

- 5 40 g einer Mischung von Nitroanthrachinonen (Zusammensetzung: 33 Gew.-% 1.6-, 21,7 Gew.-% 1.8-, 21,6 Gew.-% 1.7-, 6,5 Gew.-% 1.5-, 1,9 Gew.-% 2.6- und 1,8 Gew.-% 2.7-Dinitroanthrachinon und 1,4 Gew.-% 1-Nitroanthrachinon; Korngröße 100-500µm) werden in 60 g 74 %iger  
10 Phosphorsäure (Dichte 1,565 g/ml) dispergiert.

Es wird eine stabile dünnflüssige Dispersion erhalten, aus der sich auch nach 2monatiger Lagerung noch kein Feststoff abgesetzt hat.

#### Beispiel 5

- 15 50 g der in Beispiel 1 beschriebenen Nitroanthrachinon-Mischung werden in 50 g 53 %iger Pottaschelösung dispergiert.

- 20 Man erhält zunächst eine dünnflüssige Dispersion, aus der ein Teil des dispergierten Stoffes infolge eingeschlossener Luft aufschwimmt. Nach Zerstören der Schaumschicht durch vorsichtiges Rühren wird eine gleichmäßige, stabile Dispersion erhalten, die sich auch nach zweimonatiger Lagerung nicht verändert.

Beispiel 6

233 g der in Beispiel 4 beschriebenen Nitroanthrachinon-Mischung werden in ein Gemisch aus 90 g 50 %iger Pottasche-Lösung und 10 g Schwarzlauge (Dichte: 1,07 g/ml) eingerührt.

Es wird eine stabile, viskose 70 %ige Dispersion erhalten, die sich durch gute Pump- und Dosierbarkeit auszeichnet.

Beispiel 7

40 g 1-Nitroanthrachinon (Korngröße 50 bis 600µm) werden in 57 g 51 %iger Kaliumjodidlösung, der 3 g Schwarzlauge (Dichte: 1,07 g/ml) zugesetzt wurden, dispergiert.

Es wird eine gleichmäßige, stabile Dispersion erhalten, die sich auch nach 2 Monaten noch leicht rühren und pumpen läßt.

Beispiel 8

40 g pulverförmiges 1.5-Dinitroanthrachinon werden in 57 g 46 %iger, mit 3 g Schwarzlauge (Dichte: 1,07 g/ml) versetzter Calciumbromid-Lösung eingerührt.

Nach langsamen Verrühren der Komponenten wird eine stabile, dünnflüssige, gleichmäßige Dispersion erhalten.

Beispiel 9

5 40 g 1.8-Dinitroanthrachinon (max. Korngröße: etwa 100µm) werden in einer Lösung aus 3 g Schwarzlauge (1,07 g/ml), 29 g Wasser und 28 g wasserfreiem Zinkchlorid eingerührt.

Es wird eine dünnflüssige, stabile Dispersion erhalten, die auch noch nach achtwöchiger Lagerung unverändert ist.

Beispiel 10

10 80 g des in Beispiel 7 beschriebenen 1-Nitroanthrachinons werden in 120 g einer Trägerdispersion eingerührt, die aus 84 Gew.-% 48 %iger Natronlauge und 16 Gew.-% Schwarzlauge (Feststoffgehalt: 16 %) bereitet worden war.

15 Es wird eine viskose, gleichmäßige, stabile Dispersion erhalten, die sich durch gute Pump- und Dosierbarkeit auszeichnet.

Beispiel 11

20 40 g der in Beispiel 4 beschriebenen Mischung von Nitroanthrachinonen werden bei 80°C mit 48 g Dicklauge (Dichte: 1,25 g/ml bei 80°C; Feststoffgehalt: 64 Gew.-%) und mit 12 g gesättigter Sodalösung gemischt. Die Dichte des Dispersionsmittels beträgt bei 20°C 1,34 g/ml.

Es wird eine bei Raumtemperatur stabile sehr viskose Dispersion erhalten.

Beispiele 12 und 13

5 100 g der in Beispiel 1 beschriebenen technischen Mischung von Nitroanthrachinonen werden mit 1 g trockenem Ligninsulfonat unter Mahlen vermischt. Die Korngröße der Mischung beträgt nach dem Mahlen etwa 40 bis 100µm. 50,5 g dieser Mischung werden in 49,5 g 50 %iger Pottasche-Lösung bzw. 49,5 g 56 %iger Schwefelsäure eingerührt.

10

Man erhält stabile, gleichmäßige 50 %ige Dispersionen, die auch nach zweimonatiger Lagerung unverändert sind und die sich durch gute Pump- und Dosierbarkeit auszeichnen.

Patentansprüche

- 1) Dispersionen von Nitroanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Nitroanthrachinone in flüssigen Dispersionsmitteln gleicher oder ähnlicher Dichte wie die Nitroanthrachinone enthalten.
- 5
- 2) Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige Dispersionsmittel Lösungen oder Dispersionen verwendet werden und daß die Dichte der flüssigen Dispersionsmittel im Bereich von 1,2 bis 1,85 liegt.
- 10
- 3) Dispersionen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige Dispersionsmittel wäßrige Lösungen von Metallhydroxiden und/oder -salzen und/oder Säuren und/oder Lösungen von Stickstoffbasen und/oder von Salzen von Stickstoffbasen verwendet werden.
- 15
- 4) Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige Dispersionsmittel wäßrige Lösungen von Natriumhydroxid, Natriumsulfid, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumsulfid, Magnesiumbisulfit, Calciumbisulfit, Ammoniumsulfit und/oder Schwefelsäure verwendet werden.
- 20

- 5) Dispersionen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige Dispersionsmittel aus Dicklauge oder Schwarzlauge und festen Elektrolyten oder konzentrierten wäßrigen Elektrolyt-Lösungen bereitete Trägerdispersionen verwendet werden.
- 5
- 6) Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Nitroanthrachinonen 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Dispersionen, beträgt.
- 10
- 7) Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Nitroanthrachinone Mischungen von Mono- und/oder Dinitroanthrachinonen enthalten, wie sie bei der Mono- oder Dinitrierung von Anthrachinon oder bei der Nitrierung von Mononitroanthrachinongemischen in technischem Maßstab und nachfolgender Abtrennung der als Farbstoffzwischenprodukte wertvollen Isomeren aus den Nitrierungsprodukten, anfallen.
- 15
- 8) Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Netzmittel enthalten.
- 20
- 9) Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich die Viskosität erhöhende Stoffe enthalten.
- 25
- 10) Verwendung der Dispersionen gemäß Anspruch 1 bis 9 in Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Lignocellulosematerialien.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Nitroanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitroanthrachinone in flüssigen Dispersionsmitteln gleicher oder ähnlicher Dichte wie die der Nitroanthrachinone dispergiert.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssige Dispersionsmittel Lösungen oder Dispersionen verwendet und daß die Dichte der flüssigen Dispersionsmittel im Bereich von 1,2 bis 1,85 liegt.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssige Dispersionsmittel wäßrige Lösungen von Metallhydroxiden und/oder -salzen und/oder Säuren und/oder Lösungen von Stickstoffbasen und/oder von Salzen von Stickstoffbasen verwendet.
- 4) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssige Dispersionsmittel wäßrige Lösungen von Natriumhydroxid, Natriumsulfid, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumsulfat, Natriumthio-sulfat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumsulfid, Magnesium-bisulfit, Calciumbisulfit, Ammoniumsulfit und/oder Schwefelsäure verwendet.
- 5) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssige Dispersionsmittel aus Dick-lauge oder Schwarzlauge und festen Elektrolyten oder konzentrierten wäßrigen Elektrolyt-Lösungen bereitete Trägerdispersionen verwendet.

- 6) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Nitroanthrachinonen 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Dispersionen, beträgt.
- 7) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nitroanthrachinone Mischungen von Mono- und/oder Dinitroanthrachinonen verwendet, wie sie bei der Mono- oder Dinitrierung von Anthrachinon oder bei der Nitrierung von Mononitroanthrachinongemischen in technischem Maßstab und nachfolgender Abtrennung der als Farbstoffzwischenprodukte wertvollen Isomeren aus den Nitrierungsprodukten, anfallen.
- 8) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Dispergieren zusätzlich Netzmittel verwendet.
- 9) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Dispergieren zusätzlich die Viskosität erhöhende Stoffe verwendet.
- 10) Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 9 hergestellten Dispersionen in Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Lignocellulosematerialien.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 4 012 280 (HOLTON)</u> + Spalten 1-4; Patentansprüche + --	10	C 07 C 79/37 B 01 F 3/12 D 21 C 3/22
	<u>DE - A1 - 2 755 769 (CANADIAN INDUSTRIES)</u> + Patentansprüche + --	10	D 21 C 9/10
	<u>DE - A - 2 304 233 (SANDOZ)</u> + Seiten 1-5, 9 + --	1,3,7	
	<u>DE - A1 - 2 415 662 (BASF)</u> + Seiten 1-3; Beispiel 14 + ----	1,4,6,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 79/00 B 01 F D 21 C
			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 Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	17-12-1980	HOCHHAUSER	