

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 83112505.9

⑤① Int. Cl.³: **D 21 C 9/10**
D 21 B 1/16, D 21 C 5/02

②② Anmeldetag: 13.12.83

③⑩ Priorität: 19.03.83 DE 3309956

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

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

⑦① Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑦② Erfinder: Süss, Hans-Ulrich, Dr.
Schulstrasse 24
D-6467 Gondsroth(DE)

⑦② Erfinder: Krüger, Horst, Dr.
Kiesstrasse 43
D-6100 Darmstadt(DE)

⑤④ Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen mit Formamidinsulfinsäure. Als Rohstoffe werden Holzschliff, thermomechanischer und chemothermomechanischer Holzstoff und Alt-papier eingestetzt.

Der pH-Wert der alkalischen, wässrigen Aufschlämungen liegt zu Anfang der Bleichreaktion zwischen 9,7 und 12, nach der Beendigung zwischen 7 und <9.

1

5 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Frankfurt am Main

10 Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen
von Papierrohstoffen wie Holzschliff, thermomecha-
15 nischem und chemothermomechanischem Holzstoff (im
allgemeinen als TMP bzw. CTMP bezeichnet) und
Altpapier.

Hohe Zellstoff- und Holzpreise verstärken die Tendenz
20 zur Verwendung dieser Rohstoffe auch in bisher
holzfrei produzierten Papierqualitäten, da bei
ihrer Herstellung kaum Holz verloren geht, und auch
die Verfahrenskosten gegenüber dem chemischen Auf-
schlußverfahren zur Gewinnung von zellulosereichen,
25 holzfreien Papierrohstoffen deutlich niedriger
liegen.

Eine der entscheidenden Voraussetzungen für die Ver-
wendung von Holzschliff, TMP und CTMP auf diesem
30 Gebiet stellt jedoch die Erzielung eines ausreichend
hohen Weißgehaltes dar, der nur über Bleichver-
fahren zugänglich ist.

35

...

1 Für eine Vielzahl von Anwendungen ist ein gering-
fügiger Weißgehaltsanstieg ausreichend. Hier hat
sich die technisch und chemisch sehr einfache
Dithionitbleiche gut bewährt. Bei einem durchschnitt-
5 lichen Grundweißgehalt des Holzschliffes von 60
bis 66 % Remission bei 457 nm (Elrepho) ist ein
Anstieg auf 70 bis 74 % mit der Dithionitbleiche mög-
lich. In den meisten Fällen ist eine Steigerung des
Weißgehaltes um 8 bis 12 Punkte mit 1-1,5 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
10 möglich. Höhere Einsatzmengen des Reduktionsmittels
sind ohne Einfluß auf den Weißgehaltsgewinn, sie
können im Gegenteil sogar wegen der Disproportio-
nierung des Dithionits in Thiosulfat und Sulfit zu
einem Verlust an Weiße führen. Generell ist der
15 Weißgewinn in Punkten geringer, wenn die Grundweiße
höher ist.

Zur Bleiche auf sehr hohe Weißgehalte ist ein zwei-
stufiges Verfahren wirtschaftlich sinnvoll.

Stand der Technik ist hier zunächst die Bleiche mit
20 Wasserstoffperoxid und daran anschließend eine
Dithionitbehandlung. Damit kann sowohl Holzschliff
als auch TMP oder CTMP auf Weißgehalte über 80 %
Remission gebleicht werden, wobei die zweistufige
Bleichvariante der einstufigen Peroxidbleiche wegen
25 der erheblich geringeren Chemikalienkosten überlegen
ist. Nachteilig für dieses Verfahren ist jedoch der
hohe Kapitalbedarf für die notwendigen Installationen,
wie z.B. Hocheindicker, Dickstoff-mischer und -turm
für die Peroxidbleiche und weitere Aggregate für die
30 Dithionitbleiche.

Oft entsteht der Wunsch nach einer höheren Weiße des
erzeugten Faserstoffes, wenn bereits eine Anlage zur
Bleiche mit Dithionit installiert ist. Für den er-
35

...

- 1 wünschten 4 bis 5 Punkte höheren Weißgehalt (z.B. 78 % Remission), muß dann die aufwendige Peroxidbleiche installiert werden, für die man zusätzlich z.B. Hocheindicker, Dickstoffmischer und -turm benötigt.
- 5 Bei thermomechanischem oder chemothermomechanischem Holzstoff ist die Wirksamkeit des Dithionits deutlich herabgesetzt. Offensichtlich entstehen durch die hohe Temperaturbelastung im Refiner Kondensations-
- 10 produkte aus dem Lignin des Holzes, die mit Dithionit nicht unter Entfärbung reduziert werden können. Zusätzlich erfolgt eine Verringerung des Grundweißgehaltes.
- 15 Bei mäßiger Hackschnitzelqualität und erhöhtem Rinden-gehalt erhält man mit einer Dithionitbleiche dann nicht einmal die für Zeitungsdruckpapier notwendige Weiße von 60 % Remission.
- 20 Aus der DE-OS 1 546 252 ist bekannt, zum Bleichen von Holzpulpen mit niedrigem Zellulosegehalt Thioharnstoffdioxid einzusetzen, vorzugsweise in Kombination mit Natriumbisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).
- 25 Der pH-Bereich von 5,5 - 8,0 wird als geeignet beschrieben. Die US-PS 3 481 828 betrifft die Verbesserung der Wirksamkeit von Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) bei der Bleiche durch Zusatz von Zinksalzen.
- 30 Dieses Verfahren ist aber wegen der damit verursachten Belastung des Abwassers mit Zinkionen nicht mehr tragbar.
- 35 Wie aus den vorangegangenen Ausführungen verständlich wird, besteht ein Bedarf für ein relativ einfaches Bleichverfahren, das sowohl als Ergänzung zu den

...

1 bekannten Verfahren. als auch in besonderen Fällen
ausschließlich mit gutem Erfolg angewandt werden kann.

Gegenstand der Anmeldung ist ein Verfahren zum redu-
5 zierenden Bleichen von Papierrohstoffen wie Holz-
schliff, TMP und CTMP und Altpapier bei einer Tem-
peratur von 50 - 130°C, vorzugsweise 70 - 100°C
einer Stoffdichte von 2 - 20 Gew.%, vorzugsweise
3 - 6 Gew.%, einer Verweilzeit von 1 - 120 min, vor-
10 zugsweise 2 - 60 min, in einer alkalischen, wässrigen
Aufschlammung mit Formamidinsulfinsäure, das dadurch
gekennzeichnet ist, daß der pH-Wert zu Beginn der
Bleichreaktion zwischen 9,7 und 12, vorzugsweise zwischen
10,3 und 10,6, und nach der Beendigung zwischen
15 7 und < 9, vorzugsweise zwischen 7,1 und 8,5 liegt.

Die Konzentration der Formamidinsulfinsäure beläuft
sich auf 0,05 - 3 Gew.%, vorzugsweise 0,25 - 1,5 Gew.%,
bezogen auf Stoff(atro).

20

Bei den gemäß Erfindung bleichbaren Papierrohstoffen
handelt es sich vor allem um thermomechanischen-(TMP),
chemothermomechanischen (CTMP) Holzstoff und Holz-
schliff, aber auch um Altpapier.

25

Holzstoff bzw. Holzschliff werden vor dem Bleichen
bevorzugt mit 0,01 bis 1,0 Gew.% eines Komplexbildners
z.B. DTPA (Di-alkylen-triamin-penta-essigsäure)
behandelt.

30

Ohne zusätzlichen apparativen Aufwand kann man TMP und
CTMP während des Durchgangs durch den Refiner mit
Formamidinsulfinsäure auch bei den dort herrschenden
erhöhten Temperaturen bleichen. Die normale Verweil-
35 zeit im Refiner reicht im allgemeinen für einen guten

...

1 Bleicheffekt aus. Wird ein zweistufiger Refiner
verwendet, ist es zweckmäßig, in der zweiten Stufe
zu bleichen.

Die Möglichkeit, den Bleichschritt in einem konven-
5 tionellen Bleichturm vorzunehmen, besteht natürlich
auch.

Eine Vorbehandlung der Hackschnitzel mit Natrium-
sulfit und Natronlauge oder Natriumbisulfit bei der
10 Erzeugung von TMP bzw. CTMP steht einer Bleichbe-
handlung mit Formamidinsulfinsäure nicht im Wege.
Eine besondere Waschstufe ist hier im Gegensatz zu
Verfahren, die eine Nachbehandlung mit H_2O_2 vor-
schreiben, nicht notwendig.

15 Auf die Herstellung von Holzschliff übertragen,
kann man die Bleiche mit Formamidinsulfinsäure in
alkalischem Medium im Schleifer durchführen.

Setzt man Altpapier als Rohstoff ein, bleicht man
zweckmäßigerweise während des Flotations-de-inking-
20 Prozesses, der nach den Regeln der Technik abläuft,
vor dem Flotieren.

Die Einhaltung der vorgeschriebenen pH-Werte ist
ausschlaggebend für eine erfolgreiche Durchführung
des Verfahrens. Sie werden mit NaOH eingestellt.

25 Es sind zwar auch höhere Anfangswerte möglich, sie
führen jedoch nicht zu einer Verbesserung der
Weißgehalte.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl allein
30 als auch in Kombination mit herkömmlichen Bleich-
verfahren durchgeführt werden.

Es ist beispielsweise von Vorteil, mit Dithionit
vorgebleichten Holzstoff oder Holzschliff mit
Formamidinsulfinsäure nachzubehandeln. Verluste
35 treten nicht auf, da es sich in beiden Fällen um
Reduktionsmittel handelt.

1 Ebenso kann man zur Erhöhung des Weißgehaltes an
das erfindungsgemäße Verfahren eine Dithionitbleiche
anschließen oder aber auch das erfindungsgemäße
Verfahren noch einmal wiederholen.

5 Bei ausreichender Eindickung des erfindungsgemäß
gebleichten Papierrohstoffs ist es möglich, eine
Peroxidbleiche gemäß den Regeln der Technik anzu-
schließen.

10 Die anschließenden Beispiele dienen der Erläuterung
der Erfindung.

15 Alle Weißgehalte wurden mit einem Zeiss Elrepho
bei 457 nm bestimmt.

20

25

30

35

1 Beispiel 1 TMP-Bleiche mit Dithionit bzw. Formamidinsulfinsäure

5 TMP aus Fichtenholzhackschnitzeln mit einer Grundweiße von 53,0 % Remission und mit 0,5 % DTPA vorbehandelt, wird mit 1,2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (alle Mengenangaben auf atro Stoff) bei 5 % Stoffdichte, pH 5,5, 70°C, 1 Stunde Verweilzeit und unter N_2 -Atmosphäre auf eine Weiße von 60,9 % Remission
10 gebleicht. Unter gleichen Rahmenbedingungen wird mit nur 0,5 % Formamidinsulfinsäure und 0,4 % NaOH eine Weiße von 61,5 erreicht, wobei der Anfangs-pH 10,5, der End-pH 7,8 betrug.
Mit 1,2 % Formamidinsulfinsäure und 0,8 % NaOH
15 läßt sich der Weißgehalt des TMP sogar auf 65,9 % Remission steigern.

20 Beispiel 2 Holzschliffbleiche mit Dithionit bzw. Formamidinsulfinsäure

Fichtenholzschliff mit einer Grundweiße von 62,8 % Remission (vorbehandelt mit 0,3 % DTPA) wird durch
25 1 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bei pH 5,5, 70°C, 4,5 % Stoffdichte und 1 Stunde Verweilzeit auf 71,8 % Remission aufgehellt.
Mit 1 % Formamidinsulfinsäure und 0,6 % NaOH wird von einem Anfangs-pH von 10,4 ausgehend eine Weiße von 76,1 zugänglich. Der End-pH beträgt 7,7.

30

Beispiel 3

Die Formamidinsulfinsäure kann vorteilhaft zur weiteren Steigerung des Weißgehaltes eines mit Dithionit
35 vorgebleichten Holzstoffes verwandt werden. Dabei ist

...

1 eine Waschstufe nicht erforderlich. Die Bleichfolge
Dithionit-Formamidinsulfinsäure bietet somit eine
technisch unkomplizierte Möglichkeit zur Verbesserung
des Weißniveaus über das mit Dithionit zugängliche
5 Niveau hinaus. Dabei muß nicht wie bei der Peroxid-
Dithionitbleiche ein erheblicher apparativer Aufwand
getrieben werden.

10 Nachbleiche eines mit Dithionit vorgebleichten
Holzschliffs

Fichtenholzschliff mit einer Grundweiße von 64,3 %
Remission wird im Schleifereikreislauf mit 0,3 % DTPA
vorbehandelt und danach bei pH 5,5, 65°C, 4,5 %
15 Stoffdichte und 1 Stunde Verweilzeit mit 1,3 %
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gebleicht. Es resultiert ein Weißgehalt von
71,9 % Remission. Der pH-Wert der Holzschliffauf-
schlammung wird mit 0,5 % NaOH auf 10,6 angehoben
und gleichzeitig Formamidinsulfinsäure (0,5 %) zuge-
20 setzt. Dabei sinkt die Stoffdichte auf 4,2 %. Nach
90 Minuten beträgt der pH-Wert der Stoffsuspension
7,5 und der Weißgehalt ist auf 75,3 % Remission
gestiegen.

25 Beispiel 4

Weiterhin kann mit Formamidinsulfinsäure im Refiner
gebleicht werden. Die Gegenwart von Natriumsulfit
neben Natronlauge beeinträchtigt den Bleicheffekt
30 der Formamidinsulfinsäure nicht.
Sinnvoll ist die Anwendung in der zweiten Refiner-
stufe.

35 Bleiche mit Formamidinsulfinsäure im Refiner
Eine Mischung aus 30 % Kiefern und 70 % Fichten-
holzhackschnitzeln wird mit 1,5 % Natronlauge und

...

1 2 % Natriumsulfit imprägniert und in einer zwei-
stufigen Refineranlage aufgemahlen. Man erhält einen
CTMP mit einem Weißgehalt von 57,6 % Remission.
Setzt man dem Stoffstrom von der zweiten Refiner-
5 stufe 1 % Formamidinsulfinsäure zu resultiert eine
Endweiße von 68,3 % Remission. Dabei liegt der
pH-Wert zu Anfang bei 10,2 und am Ende bei 8,5

10 Beispiel 5 Bleiche von TMP im Refiner

Eine Mischung aus 30 % Kiefern- und Fichtenholz-
hackschnitzeln liefern ohne den Einsatz zusätzlicher
Chemikalien TMP mit einer Weiße von 54,8.

15 Mischt man dagegen 0,8 % Natronlauge und 1,2 %
Formamidinsulfinsäure vor der zweiten Refinerstufe
ein (pH:10,3),so erhält man bei einem End-pH-Wert
von 7,5 einen Weißgehalt von 66,5 % Remission.
Nach einer Eindickung auf 20 % Stoffdichte wird mit
20 1,5 % H_2O_2 , 1,0 % NaOH und 3,5 % Wasserglas bei
60°C nach einer Verweilzeit von 2 Stunden eine End-
weiße von 77,3 % Remission erreicht.

Durch die zusätzliche Anwendung von Dithionit (0,75 %
Na₂S₂O₄) ist eine weitere Weißesteigerung auf
25 80,1 % Remission möglich.

Ebenfalls möglich ist eine zweite Anwendung des er-
findungsgemäßen Verfahrens mit 0,5 % Formamidinsulfin-
säure und 0,4 % Natronlauge. Dabei erhält man eine
Endweiße von 81,9 % Remission (Anfangs-pH-Wert: 9,7;
30 End-pH-Wert 7,7).

Ohne die Anwendung von Formamidinsulfinsäure im
Refiner ergibt die Peroxidbleiche lediglich einen
Weißeanstieg auf 67,2 % Remission.

1 Beispiel 6 Anwendung von Formamidinsulfinsäure
beim Entfärben von Altpapier

- Eine Mischung von Zeitungen und Illustrierten (1:1)
5 mit einem Weißgehalt von 44 % Remission wird mit
0,8 % Natronlauge, 0,5 % Seife (Serfax), 0,1 %
Dispergiermittel (Lame-ink) und 0,2 % DTPA sowie
0,5 % Formamidinsulfinsäure bei 5 % Stoffdichte und
60°C aufgeschlagen. Der pH-Wert liegt bei 9,8. Nach
10 einer Stunde Verweilzeit sinkt der pH-Wert auf 7,7.
Es wird auf 2 % Stoffdichte verdünnt, entstippt und
bei 1 % Stoffdichte flotiert. Der de-inkte Stoff
erreicht nach Eindicken und Ansäuern einen Weißge-
halt von 62,5 % Remission.
15 Führt man das Verfahren mit Wasserstoffperoxid als
Bleichchemikalie durch, so wird mit 0,5 % H_2O_2 ,
1 % NaOH, 2 % Wasserglas und 0,5 % Seife, 0,1 %
Dispergiermittel sowie 0,2 % DTPA bei 5 % Stoffdichte
und 40°C analog zur obigen Verfahrensweise nach der
20 Flotation eine Endweiße von 61,8 % Remission erhalten.

25

30

35

...

1

5 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Frankfurt am Main

10 Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen

15 Patentansprüche:

1. Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen
mit Formamidinsulfinsäure bei einer Temperatur
von 50 - 130°C, einer Stoffdichte von 2-20 Gew.%
20 und einer Verweilzeit von 1 - 120 min in einer
alkalischen, wässrigen Aufschlämmung,
dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert zu Beginn
der Bleichreaktion zwischen 9,7 und 12 und nach
der Beendigung zwischen 7 und < 9 liegt.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Papierrohstoff vor dem Bleichen mit
0,01 bis 1,0 Gew.% eines Komplexbildners behandelt.
- 30 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß man TMP bzw. CTMP im Refiner
bleicht.

35

...

- 1 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß man den Holzschliff
im Schleifer bleicht.
- 5 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß man TMP und Holz-
schliff in einem Bleichturm bleicht.
- 10 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man Altpapier während des Flotations- und
Wasch-de-inking Verfahrens bleicht.
- 15 7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine zweite
Bleichstufe mit Peroxid oder Dithionit oder
Formamidinsulfinsäure folgen läßt.
- 20 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 5
dadurch gekennzeichnet, daß man eine Bleiche
des Papierrohstoffes mit Peroxid vorschaltet.
- 25 9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 5
dadurch gekennzeichnet, daß man eine Bleiche
des Papierrohstoffes mit Dithionit vorschaltet.

30

35

...



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0120132
Nummer der Anmeldung

EP 83 11 2505

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, X Y	DE-A-1 546 252 (FMC) * Insgesamt und insbesondere Seite 3, letzte Zeile; Seite 4, Absatz 1 *	1, 2	D 21 C 9/10 D 21 B 1/16 D 21 C 5/02
Y	DE-A-3 118 192 (BASF) * Ansprüche 1, 2 *	1	
A	* Seiten 6, 7 *	6, 7	
A	GB-A-1 404 315 (ALBRIGHT & WILSON) * Ansprüche 1-3, 7-11; Seite 2, Zeilen 3-33, 65-114 *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			D 21 B D 21 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1984	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			