



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 120 132 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.11.86

⑤① Int. Cl. 4: **D 21 C 9/10, D 21 B 1/16,**
D 21 C 5/02

②① Anmeldenummer: **83112505.9**

②② Anmeldetag: **13.12.83**

⑤④ **Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen.**

③⑩ Priorität: **19.03.83 DE 3309956**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.11.86 Patentblatt 86/45

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A-1 546 252
DE-A-3 118 192
GB-A-1 404 315

⑦③ Patentinhaber: **Degussa Aktiengesellschaft,**
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main
1 (DE)

⑦② Erfinder: **Süss, Hans- Ulrich, Dr., Schulstrasse 24,**
D-6467 Gonsroth (DE)
Erfinder: **Krüger, Horst, Dr., Kiesstrasse 43, D-6100**
Darmstadt (DE)

EP 0 120 132 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

Hohe Zellstoff- und Holzpreise verstärken die Tendenz 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 Aufschlußverfahren zur Gewinnung von zellulosereichen, holzfreien Papierrohstoffen deutlich niedriger liegen.

Eine der entscheidenden Voraussetzungen für die Verwendung von Holzschliff, TMP und CTMP auf diesem Gebiet stellt jedoch die Erzielung eines ausreichend hohen Weißgehaltes dar, der nur über Bleichverfahren zugänglich ist.

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

Zur Bleiche auf sehr hohe Weißgehalte ist ein zweistufiges Verfahren wirtschaftlich sinnvoll. Stand der Technik ist hier zunächst die Bleiche mit 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 der erheblich geringeren Chemikalienkosten überlegen ist. Nachteilig für dieses Verfahren ist jedoch der hohe Kapitalbedarf für die notwendigen Installationen, wie z.B. Hocheindicker, Dickstoffmischer und -turm für die Peroxidbleiche und weitere Aggregate für die Dithionitbleiche.

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

Bei thermomechanischem oder chemothermomechanischem Holzstoff ist die Wirksamkeit des Dithionits deutlich herabgesetzt. Offensichtlich entstehen durch die

hohe Temperaturbelastung im Refiner Kondensationsprodukte aus dem Lignin des Holzes, die mit Dithionit nicht unter Entfärbung reduziert werden können. Zusätzlich erfolgt eine Verringerung des Grundweißgehaltes.

Bei mäßiger Hackschnitzelqualität und erhöhtem Rindengehalt erhält man mit einer Dithionitbleiche dann nicht einmal die für Zeitungsdruckpapier notwendige Weiße von 60 % Remission.

Aus der DE-A- 1 546 252 ist bekannt, zum Bleichen von Holzpulpen mit niedrigem Zellulosegehalt Thioharnstoffdioxid einzusetzen, vorzugsweise in Kombination mit Natriumbisulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Der pH-Bereich von 5,5 - 8,0 wird als geeignet beschrieben.

Die US-A- 3 481 828 betrifft die Verbesserung der Wirksamkeit von Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) bei der Bleiche durch Zusatz von Zinksalzen.

Dieses Verfahren ist aber wegen der damit verursachten Belastung des Abwassers mit Zinkionen nicht mehr tragbar.

Wie aus den vorangegangenen Ausführungen verständlich wird, besteht ein Bedarf für ein relativ einfaches Bleichverfahren, das sowohl als Ergänzung zu den bekannten Verfahren als auch in besonderen Fällen ausschließlich mit gutem Erfolg angewandt werden kann.

Gegenstand der Anmeldung ist ein Verfahren zum reduzierenden Bleichen von Papierrohstoffen wie Holzschliff, TMP und CTMP und Altpapier bei einer Temperatur von 50 - 130° C, vorzugsweise 70 - 100° C einer Stoffdichte von 2 - 20 Gew.%, vorzugsweise 3 - 6 Gew.%, einer Verweilzeit von 1 - 120 min, vorzugsweise 2 - 60 min, in einer alkalischen, wässrigen Aufschlämmung 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 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.

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

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.

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 Verweilzeit im Refiner reicht im allgemeinen für einen guten Bleicheffekt aus. Wird ein zweistufiger Refiner verwendet, ist es zweckmäßig, in der zweiten Stufe zu bleichen.

Die Möglichkeit, den Bleichschritt in einem

konventionellen Bleichturm vorzunehmen, besteht natürlich auch.

Eine Vorbehandlung der Hackschnitzel mit Natriumsulfit und Natronlauge oder Natriumbisulfit bei der Erzeugung von TMP bzw. CTMP steht einer Bleichbehandlung mit Formamidinsulfinsäure nicht im Wege. Eine besondere Waschstufe ist hier im Gegensatz zu Verfahren, die eine Nachbehandlung mit H_2O_2 vorschreiben, nicht notwendig.

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-deinking-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. Höhere Anfangswerte führen nicht zu einer Verbesserung der Weißgehalte.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl allein als auch in Kombination mit herkömmlichen Bleichverfahren durchgeführt werden.

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

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

Bei ausreichender Eindickung des erfindungsgemäß gebleichten Papierrohstoffs ist es möglich, eine Peroxidbleiche gemäß den Regeln der Technik anzuschließen.

Die anschließenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

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

Beispiel 1

TMP-Bleiche mit Dithionit bzw. Formamidinsulfinsäure

TMP aus Fichtenholz hackschnitzeln mit einer Grundweiße von 53,0 % Remission und mit 0,5 % DTPA vorbehandelt, wird mit 1,2 % $Na_2S_2O_4$ (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 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 läßt sich der Weißgehalt des TMP sogar auf 65,9 % Remission steigern.

Beispiel 2

Holzschliffbleiche mit Dithionit bzw. Formamidinsulfinsäure

Fichtenholzschliff mit einer Grundweiße von 62,8 % Remission (vorbehandelt mit 0,3 % DTPA) wird durch 1 % $Na_2S_2O_4$ 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.

Beispiel 3

Die Formamidinsulfinsäure kann vorteilhaft zur weiteren Steigerung des Weißgehaltes eines mit Dithionit vorgebleichten Holzstoffes verwandt werden. Dabei ist eine Waschstufe nicht erforderlich. Die Bleichfolge Dithionit-Formamidinsulfinsäure bietet somit eine des Weißeniveaus über das mit Dithionit zugängliche Niveau hinaus. Dabei muß nicht wie bei der Peroxid-Dithionitbleiche ein erheblicher apparativer Aufwand getrieben werden.

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 % Stoffdichte und 1 Stunde Verweilzeit mit 1,3 % $Na_2S_2O_4$ gebleicht. Es resultiert ein Weißgehalt von 71,9 % Remission. Der pH-Wert der Holzschliffaufschlämmung wird mit 0,5 % NaOH auf 10,6 angehoben und gleichzeitig Formamidinsulfinsäure (0,5 %) zugesetzt. 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.

Beispiel 4

Weiterhin kann mit Formamidinsulfinsäure im Refiner gebleicht werden. Die Gegenwart von Natriumsulfit neben Natronlauge beeinträchtigt den Bleicheffekt der Formamidinsulfinsäure nicht.

Sinnvoll ist die Anwendung in der zweiten Refinerstufe.

Bleiche mit Formamidinsulfinsäure im Refiner
Eine Mischung aus 30 % Kiefern und 70 % Fichtenholz hackschnitzeln wird mit 1,5 % Natronlauge und 2 % Natriumsulfit imprägniert und in einer zweistufigen Refineranlage aufgemahlen. Man erhält einen CTMP mit einem Weißgehalt von 57,6 % Remission. Setzt man dem Stoffstrom von der zweiten Refinerstufe 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

Beispiel 5

Bleiche von TMP im Refiner

Eine Mischung aus 30 % Kiefern- und Fichtenholzhackschnitzeln liefern ohne den Einsatz zusätzlicher Chemikalien TMP mit einer Weiße von 54,8. 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 1,5 % H_2O_2 , 1,0 % NaOH und 3,5 % Wasserglas bei 60° C nach einer Verweilzeit von 2 Stunden eine Endweiße von 77,3 % Remission erreicht.

Durch die zusätzliche Anwendung von Dithionit (0,75 % $Na_2S_2O_4$) ist eine weitere Weißesteigerung auf 80,1 % Remission möglich.

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

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

Beispiel 6

Anwendung von Formamidinsulfinsäure beim Entfärben von Altpapier

Eine Mischung von Zeitungen und Illustrierten (1:1) 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 einer Stunde Verweilzeit sinkt der pH-Wert auf 7,7. Es wird auf 2 % Stoffdichte verdünnt, entstippt und bei 1 % Stoffdichte flотиert. Der de-inkte Stoff erreicht nach Eindicken und Ansäuern einen Weißgehalt von 62,5 % Remission.

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 Flotation eine Endweiße von 61,8 % Remission erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von Papierrohstoffen mit Formamidinsulfinsäure bei einer Temperatur von 50 - 130° C, einer Stoffdichte von 2-20 Gew.% 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.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Papierrohstoff vor dem Bleichen mit 0,01 bis 1,0 Gew.% eines Komplexbildners behandelt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man thermomechanischen Holzstoff (TMP) bzw. chemothermomechanischen Holzstoff (CTMP) in einem Refiner bleicht.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Holzschliff in einem Schleifer bleicht.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man TMP und Holzschliff in einem Bleichturm bleicht.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Altpapier während des Flotations- und Wasch-de-inking Verfahrens bleicht.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zweite Bleichstufe mit Peroxid oder Dithionit oder Formamidinsulfinsäure folgen läßt.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Bleiche des Papierrohstoffes mit Peroxid vorschaltet.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Bleiche des Papierrohstoffes mit Dithionit vorschaltet.

Claims

1. A process for the bleaching of raw paper materials with formamidine sulphinic acid at a temperature of from 50 to 130° C, a pulp density of from 2 to 20% by weight and a residence time of from 1 to 120 minutes in an alkaline aqueous sludge, characterised in that the pH lies between 9.7 and 12 at the beginning of the bleaching reaction and between 7 and <9 after termination.

2. A process according to claim 1, characterised in that the raw paper material is treated with from 0.01 to 1.0% by weight of a complex forming agent prior to bleaching.

3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that thermomechanical wood pulp (TMP) and chemothermomechanical wood pulp (CTMP) are bleached in a refiner.

4. A process according to claims 1 and 2 characterised in that the wood pulp is bleached in a grinder.

5. A process according to claims 1 and 2,

characterised in that TMP and wood pulp are bleached in a bleaching tower.

6. A process according to claim 1 characterised in that old paper is bleached during the flotation and wash-deinking process.

5

7. A process according to claims 1 to 6, characterised in that a second bleaching stage using peroxide or dithionite or formamidine sulphinic acid is allowed to follow.

8. A process according to claims 1, 2 and 5, characterised in that it is preceded by bleaching of the raw paper material with peroxide.

10

9. A process according to claims 1, 2 and 5, characterised in that it is preceded by bleaching of the raw paper material with dithionite.

15

Revendications

20

1°) Procédé pour le blanchiment de matières premières pour papier avec de l'acide formamidinesulfinique, à une température de 50 à 130° C, une densité de matière de 2 à 20 % en poids et une durée de séjour de 1 à 120 minutes, dans un empâtage aqueux alcalin, procédé caractérisé en ce que la valeur du pH se situe au commencement de la réaction de blanchiment entre 9.7 et 12, et après son achèvement entre 7 et < 9.

25

30

2°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite la matière première pour papier avant le blanchiment avec 0,01 à 1 % en poids d'un agent complexant.

35

3°) Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on blanchit une pâte à papier thermomécanique (TMP), ou chimiothermomécanique (CTMP), dans un raffineur.

4°) Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on blanchit la pâte de bois dans un défibreur.

40

5°) Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on blanchit la TMP et la pâte mécanique dans une tour de blanchiment.

45

6°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on blanchit le papier de récupération pendant l'opération de flottation et de lavage-désencrage.

7°) Procédé suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on fait suivre d'une seconde étape de blanchiment avec du peroxyde ou de l'hyposulfite ou de l'acide formamidinesulfinique.

50

8°) Procédé suivant les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on le fait précéder d'un blanchiment de la matière première pour papier avec du peroxyde.

55

9°) Procédé suivant les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on le fait précéder du blanchiment de la matière pour papier, avec de l'hypofulsite.

60

65

5