

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119265.2**

51 Int. Cl.⁴: **D21C 9/16**

22 Anmeldetag: **19.11.88**

30 Priorität: **23.11.87 DE 3739655**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

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

71 Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**
Lenbachplatz 6
D-8000 München 2(DE)

72 Erfinder: **Von Raven, Axel, Dr.**
Dollstrasse 8
D-8124 Seeshaupt(DE)
Erfinder: **Weigl, Josef**
Riederstrasse 31
D-8000 München 50(DE)
Erfinder: **Ruf, Friedrich, Dr.**
In der Point 51
D-8311 Tiefenbach(DE)
Erfinder: **Mayer, Herbert**
Schiesstattstrasse 8
D-8065 Kleinberghofen(DE)

74 Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann Dr.
B. Reitzner, Dipl.-Ing. K. Baronetzky Tal 13
D-8000 München 2(DE)

54 **Bleichmittelzusatz.**

57 Ein alkalisches peroxidhaltiges Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische, das gegebenenfalls auch Wasserglas und/oder einen Komplexbildner enthält, enthält als Zusatz eine mit einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat modifizierten silicatischen Ionenaustauscher.

EP 0 317 921 A1

Bleichmittelzusatz

Die Erfindung betrifft einen Zusatz zu einem alkalischen peroxidhaltigen Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische sowie ein derartiges Bleichmittel und ein Bleichverfahren.

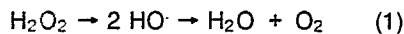
Durch die Bleichung sollen hohe Endweißgehalte mit dem geringstmöglichen Investitionsaufwand, mit einem Minimum an laufenden Kosten und möglichst ohne nachteilige Nebeneffekte zuverlässig erreicht werden.

Prinzipiell kommt für die Holzstoffaufhellung, sei es in Form von Schliff, Druckschliff, Refinerstoff, thermomechanischem bzw. chemisch-thermomechanischem Stoff und Altpapier im Gegensatz zur Zellstoffbleiche nur eine ligninerhaltende Bleiche in Betracht. Als Bleichmittel wird üblicherweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verwendet. Bei der Zellstoff-Herstellung wird auch die ligninentfernende Bleiche mit Sauerstoff und/oder Wasserstoffperoxid angewendet.

Für die bräunlich-gelbe Farbe der Holzstoffe sind im wesentlichen die Lignine, ligninähnlichen Phenole und Extraktstoffe sowie deren Abbauprodukte verantwortlich, die infolge der Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen und auxochromen Gruppen chromophore Systeme bilden. Die Steigerung des Weißgehaltes ohne Ligninentfernung verlangt eine spezifische Zerstörung der chromophoren Systeme, möglichst ohne Stoffauflösung, da ein Gehalt an organischen Stoffen im Bleichmedium den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) erhöhen würde.

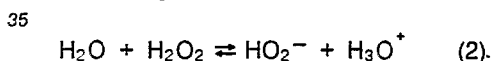
Die Vorgänge um die Aufhellung bei der ligninerhaltenden Bleiche und ihre Mechanismen sind im einzelnen noch nicht genau bekannt.

Wasserstoffperoxid zerfällt nach zwei Reaktionsmechanismen. Beim homolytischen Zerfall, der durch die Gleichung



dargestellt werden kann, erfolgt zunächst die Bildung von Hydroxid-Radikalen, die über eine Kettenreaktion zu den Zerfallsprodukten Wasser und Sauerstoff abreagieren. Diese an sich exotherme Reaktion wird normalerweise durch die hohe Aktivierungsenergie für die Trennung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im H_2O_2 verhindert. Sie kann jedoch insbesondere durch Schwermetalle und deren Verbindungen, die häufig in Bleichflüssigkeiten enthalten sind, katalysiert werden. Damit kann der homolytische Zerfall zur Hauptreaktion werden. Dies ist jedoch nicht erwünscht, da dieser Reaktionsverlauf oxidative Schädigungen ergibt und nur wenig im gewünschten Sinn bleicht. Um diese Reaktion zu verhindern, wurde die Anwesenheit von Peroxid-Stabilisatoren und Komplexbildnern beim Bleichprozeß für erforderlich gehalten.

Die erwünschte Reaktion des Wasserstoffperoxids ist die Dissoziation im Wasser entsprechend der Gleichung



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt bei Raumtemperatur $1,78 \times 10^{-12}$. Von Bedeutung ist hier das Perhydroxidion (HO_2^-), das allgemein als Bleichreagens angesehen wird. Eine Konzentration kann durch Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration oder durch Zugabe von Alkali und Wegfangen der Säure erhöht werden. Letzteres wird allgemein durchgeführt, und man spricht von der Aktivierung des Wasserstoffperoxids.

Bei der ligninentfernenden Bleiche mit H_2O_2 im alkalischen Milieu können sich ohne Anwendung von Stabilisatoren aus Wasserstoffperoxid nicht nur die Perhydroxid-Anionen, sondern auch die $\text{HO} \cdot$ -Radikale gemäß Gleichung (1) und weitere Peroxidradikale bilden, die unter Umständen bis zum energiereichen Singulett-Sauerstoff führen können. Hier sind insbesondere Spuren von Schwermetallen wirksam, so daß es darauf ankommt, diese zu eliminieren.

Die bleichtechnologischen Voraussetzungen können also wie folgt zusammengefaßt werden:

50

1. Aktivierung der Bleiche mit Alkali

Es kommt sehr auf das richtige Verhältnis zwischen Wasserstoffperoxid und Alkali an, wobei dieses Verhältnis temperaturabhängig ist. Sowohl bei der ligninerhaltenden als auch bei der ligninentfernenden Bleiche ist die Alkalimenge auf die Menge des eingesetzten Wasserstoffperoxids abzustimmen. Hiervon

hängt auch die Belastung des Kreislaufwassers ab. Bei der mit Wasserglas stabilisierten Holzschliffbleiche und beim Deinken wird gewöhnlich ein Ausgangs-pH-Wert von 10,5 bis 11 eingestellt. Die Weißgradmaxima werden mit steigenden Wasserstoffperoxid-Mengen zu höheren Alkali-Einträgen (in erster Linie Natriumhydroxid) verschoben. Bisher war man der Ansicht, daß bei geringen Alkalihydroxid-Konzentrationen die Peroxidbleiche nicht ausreichend aktiviert wird.

2. Stabilisierung des Wasserstoffperoxids

Um die Bildung von Hydroxid-Radikalen nach Gleichung (1) zu verhindern, hat man bereits verschiedene Stabilisatoren verwendet.

(a) Wasserglas

Der Chemismus der Stabilisierung von Wasserstoffperoxid durch Wasserglas in alkalischer Lösung ist bis heute noch nicht geklärt. Der Grund hierzu liegt wahrscheinlich in den sehr schwer zu erfassenden kolloidchemischen Vorgängen. Wahrscheinlich bindet das Wasserglas auch Schwermetalle. Ferner ist die Stabilisierung mit Wasserglas in Verbindung mit Magnesiumionen bei der Holzschliffbleiche von Bedeutung. Zusätzlich zu seiner stabilisierenden Wirkung wirkt das Wasserglas auch als Alkalispender und Puffersubstanz sowie als Netz- und Dispergiermittel. Ferner kann es preiswert eingesetzt werden.

Wegen einiger Nachteile, auf die nachstehend noch näher eingegangen wird, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, das Wasserglas durch andere Stoff zu ersetzen oder zu ergänzen.

(b) Komplexbildner

Der Versuch, den Wasserglaseinsatz zu reduzieren, hat zum Einsatz von Komplexbildnern geführt. In der Regel werden hierzu Schwermetalle komplexierende Verbindungen verwendet. Von Bedeutung sind unter den anorganischen Chelatbildnern die Polyphosphate, hauptsächlich das Natriumtripolyphosphat. Bei den organischen Komplexbildnern handelt es sich hauptsächlich um die Polyhydroxycarbonsäuren (z.B. Gluconsäure), die Aminopolycarbonsäuren (z.B. Nitrilotriessigsäure = NTA, Ethylendiamintetraessigsäure = EDTA, Diethylentriaminopentaessigsäure = DTPA) und Polyphosphonsäuren (ATMP, EDMP, DTPMP).

Komplexbildner sind im Gegensatz zu den freien Schwermetallionen nicht mehr in der Lage, Wasserstoffperoxid katalytisch nach der Gleichung (1) zu zersetzen.

Die nachteiligen Auswirkungen der heutigen notwendigen Bleichbedingungen auf den Bleichprozeß und den Papierherstellungsprozeß können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Auswirkung von Alkali

Die wichtigste Chemikalie bei der Holzschliff- und Altpapierbleiche sowie für eine gute Druckfarbenablösung und damit für eine möglichst hohe Aufhellung der Faserstoffe ist das Natriumhydroxid. Dieser Wirkung entgegen läuft eine, je nach Behandlungsbedingungen zur Teil irreversible Alkalivergilbung.

Ferner besteht eine im wesentlichen lineare Funktion der Abhängigkeit des CSB-Wertes von der NaOH-Konzentration, d.h. mit zunehmender NaOH-Konzentration nimmt der Gehalt an organischen Stoffen im Bleichmedium zu. Eine hohe CSB-Belastung bedingt einen erhöhten Verbrauch an Wasserstoffperoxid und verringert die Festigkeitseigenschaften der Faserstoffe. Weiterhin wirkt eine hohe CSB-Belastung als "Störstoff" durch ungewollte Wechselwirkungen mit kationischen Hilfsmitteln, deren Wirksamkeit beeinträchtigt wird. Weiterhin können Produktionsstörungen durch verstärkte Ablagerungen eintreten.

2. Auswirkungen von Wasserglas

Da Wasserglas alkalisch reagiert, ergeben sich grundsätzlich die für Alkali genannten nachteiligen Auswirkungen. Außerdem kann es zu Produktionsstörungen kommen, die z.B. bei Anwesenheit von Erdalkali-Ionen durch die Ausfällungen von Erdalkalisilicaten bedingt sind. Ferner führen die hydrolytischen Reaktionen des Wasserglases zur Bildung von Ablagerungen an Rohrleitungen, Zellen, Saugwalzen, Sieben,

Kalandern usw., und schließlich wird die Wirkung von Retentions- und Flockungsmitteln beeinträchtigt, was zu einem schlechteren Wirkungsgrad und zu einem Mehrverbrauch dieser Chemikalien führt.

5 3. Auswirkung von Härtebildnern

Da Calciumcarbonat in großen Mengen als Füllstoff und Streichpigment in der Papierindustrie eingesetzt wird, kommt es je nach Kreislaufschließung in den Papierfabriken zu Carbonathärten von 100° dH und darüber. Die im Kreislaufwasser gelösten Ca^{2+} -Ionen beeinträchtigen die Bleichwirkung des Wasserstoffperoxids, da sie sowohl Wasserglas als auch Komplexbildner verbrauchen, so daß diese keine Schwermetalle mehr bilden können, wodurch es zu dem unerwünschten Peroxidzerfall gemäß Gleichung (1) kommt. Liegt der Komplexbildner im unterstöchiometrischen Verhältnis in Bezug auf mehrwertige Metallionen vor, so kann es zur Ausfällung von Carbonaten und unlöslichen Salzen der Komplexbildner mit den Härtebildnern des Wassers kommen. Diese Ausfällungen können zu erheblichen Produktionsstörungen führen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Bleiche von Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemischen, den Einsatz von Alkalien, Wasserglas und/oder Komplexbildnern möglichst zu vermindern bzw. sogar zu vermeiden, und trotzdem Produkte mit vergleichbaren oder sogar höheren Weißgraden zu erhalten.

Die Erfindung betrifft somit einen Zusatz zu einem alkalischen, peroxidhaltigen Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische, das gegebenenfalls auch Wasserglas und/oder einen Komplexbildner enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es einen mit einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat modifizierten wasserunlöslichen anorganischen silicatischen Ionenaustauscher darstellt.

Durch die Zugabe des modifizierten silicatischen Ionenaustauschers läßt sich entgegen den bisherigen Erkenntnissen eine Bleiche mit Wasserstoffperoxid ohne Zusatz bzw. nur mit geringen Zusätzen an Alkalihydroxid, also im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich sowie ohne Zusatz bzw. nur mit geringen Zusätzen von Wasserglas und ohne Zusatz bzw. nur mit geringen Mengen an Komplexbildnern erreichen, wobei die erhaltenen Faserprodukte hohe Weißgrade aufweisen. Ferner erzielt man durch die Zugabe der modifizierten Ionenaustauscher neben der geringeren Wasserkreislaufbelastung (CSB-Fracht) eine Kreislaufentlastung durch Adsorption von Störstoffen. Es werden aber auch beim Einsatz der modifizierten silicatischen Ionenaustauscher in Kombination mit Alkali, Wasserglas oder Komplexbildner, die in geringeren Mengen als bisher angewendet werden können, bessere Bleichergebnisse als mit den genannten Produkten erhalten.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen können den modifizierten silicatischen Ionenaustauschern folgende Funktionen bei der Wasserstoffperoxidbleiche zugeschrieben werden:

1. Aktivierung des Wasserstoffperoxids auch im neutralen bzw. schwach alkalischen pH-Bereich, was aufgrund der Gleichung (2) an sich nicht vorhersehbar war;
2. Bevorzugter Ionenaustausch bzw. Adsorption von zersetzend wirkenden Schwermetallionen, wodurch eine Verwendung von Komplexbildnern und/oder Wasserglas nicht mehr bzw. nur in geringerer Konzentration als bisher erforderlich ist.
3. Absorption von organischen "Störstoffen", die das Bleichergebnis nachteilig beeinflussen.

Durch den völligen oder teilweisen Verzicht auf Alkalihydroxid, Wasserglas bzw. Komplexbildner ergeben sich folgende Vorteile:

1. Vermeidung einer irreversiblen Alkalivergilbung;
2. Vermeidung von hohen CSB-Frachten und deren Folgereaktionen, wie z.B. erhöhter Verbrauch an Wasserstoffperoxid, Festigkeitseinbußen, Wirksamkeitsbeeinträchtigung kationischer chemischer Hilfsmittel, Produktionsstörungen durch Ablagerungen;
3. Vermeidung der Wirksamkeitsbeeinträchtigung von Retentions- und Flockungsmitteln durch Wasserglas;
4. Verhinderung von Kieselsäure-Ausfällungen aus dem Wasserglas an Saugwalzen, Sieben usw.;
5. Vermeidung von Ausfällungen von unlöslichen Salzen von Härtebildnern mit Komplexbildnern.

In dem erfindungsgemäßen Bleichmittelzusatz ist der silicatische Ionenaustauscher vorzugsweise durch Beiegung mit 1 bis 70, insbesondere mit 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Zusatz, Alkalicarbonat bzw. Alkalihydrogencarbonat modifiziert.

Vorzugsweise hat der silicatische Ionenaustauscher (d.h. die Nicht-Carbonat bzw. -Hydrogencarbonat-Komponente) eine BET-Oberfläche von mindestens 30 m²/g und ein Kationenaustauschvermögen von

mindestens 30 mVal/100 g.

Der silikatische Ionenaustauscher stellt vorzugsweise ein smektitisches Tonmineral, einen Attapulgit oder einen natürlichen oder synthetischen Zeolith (bevorzugter mittlerer Durchmesser 2 bis 6 μm) dar. Das verwendete Tonmineral ist vorzugsweise ein Mineral aus der Montmorillonit-Beidellit-Reihe, insbesondere Bentonit, Hectorit, Saponit, Nontronit oder ein entsprechendes, mit Säure aktiviertes Mineral. Besonders bevorzugt wird säureaktivierter Bentonit verwendet.

Durch die Säureaktivierung wird eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche erzielt, wodurch das Sorptionsvermögen des silicatischen Ionenaustauschers verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische, enthaltend Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls Wasserglas, Alkalihydroxid und/oder einen Komplexbildner, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es einen Zusatz wie vorstehend definiert, enthält.

Das erfindungsgemäße Bleichmittel enthält vorzugsweise pro Mol Wasserstoffperoxid 20 bis 300, insbesondere 30 bis 200 g Zusatz.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Bleichen von Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemischen, wobei die zu bleichenden Stoffe mit einem Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls Alkalihydroxid, Wasserglas und/oder einen Komplexbildner enthaltenden Bleichmittel behandelt werden; dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einem Bleichmittel wie es vorstehend definiert ist, bei einem pH-Wert von 7,0 bis 12,0, insbesondere von 7,5 bis 9,0, durchführt.

Man kann also die Bleiche in schwach alkalischem Medium durchführen, wodurch die bei einer hohen Alkali- bzw. Wasserglaszusatz auftretenden Schwierigkeiten vermindert werden.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

1. Allgemeine Versuchsdurchführungen

1.1 Holzstoffbleiche

50 g atro Holzschliff wurden bei 25 Gew.-% Stoffdichte unter Luftausschluß mit den Bleichchemikalien versetzt. Nach Einstellung der Stoffdichte auf 20 Gew.-% und Homogenisierung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad unter gelegentlicher Durchmischung bei einer Badtemperatur von 70 °C gebleicht. Der gebleichte Holzstoff wurde mit destilliertem Wasser auf etwa 0,5 bis 1 Gew.-% verdünnt, desintegriert, in einer Labornutsche abgesaugt und im Blattbildner getrocknet. Die Weißgradbestimmung der gebildeten Blätter erfolgte im Elrephomat^(R) (Remission R bei 457 nm).

1.2 Altpapierbleiche/Flotationsdeinking

Das Altpapier (Tageszeitungen oder Tageszeitungen/Illustrierte 50 : 50) wurde bei 60 °C 144 Stunden wärmegealtert und anschließend mindestens 24 Stunden bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchte klimatisiert. Nach Zusatz der Bleich- und Flotationschemikalien wurde das Altpapier in mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. CaCl_2 auf eine definierte Härte gebrachtem Wasser bei 4 Gew.-% Stoffdichte und 40 °C 5 Minuten bei einer Rotordrehzahl von 3000 min^{-1} desintegriert. Nach einer 90minütigen Reaktionsphase bei 40 °C wurde bei einer Stoffdichte von 3,5 Gew.-% erneut für 2 Minuten aufgeschlagen. Anschließend wurde auf 0,8 Gew.-% Stoffdichte verdünnt, in eine Labor-Flotationszelle übergeführt und bei einer Luftzufuhr von 60 Liter/h und einer Rührgeschwindigkeit von 1200 min^{-1} 15 Minuten flотиert. Nach Einstellung des pH-Wertes der Gutstoffsuspension auf 5 wurden auf Porzellanfilternutschen Probeblätter gebildet, die bei etwa 90 °C getrocknet und klimatisiert wurden. Die Weißmessung (R 457) erfolgte wie oben im Elrepho^(R) bzw. Elrephomat^(R).

1.3 Zellstoffbleiche

Für die Anwendung z.B. in Zeitungsdruckpapier und in anderen Druckpapieren sowie in manchen Verpackungstoffen reicht es aus, wenn der Sulfitzellstoff bei Weißgraden von 60 bis 75 eine mittlere Reinheit aufweist. Dieses Ziel wird mit einer einstufigen Peroxidbleiche erreicht. Neben der einfachen Handhabung ist der Vorteil des Peroxid-Bleichverfahrens darin zu sehen, daß die Ausbeute sehr hoch bleibt.

50 g atro Zellstoff wurden bei 12 Gew.-% Stoffdichte unter Luftausschluß mit den Bleichchemikalien und dem Ionenaustauscher (SAB mit wechselnden Mengen Natriumcarbonat; vgl. Tabelle 7) versetzt. Nach

Homogenisierung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad unter gelegentlicher Durchmischung bei einer Badtemperatur von 70 °C gebleicht. Der gebleichte Zellstoff wurde mit destilliertem Wasser auf etwa 0,5 bis 1 Gew.-% verdünnt, desintegriert, in einer Labornutsche abgesaugt und im Blattbildner getrocknet. Die Weißgradbestimmung der gebildeten Blätter erfolgte im Elrephomat^(R) (R 457).

5

2. Ergebnisse

10 2.1 Holzstoffbleiche (Tabelle 1)

Die Beispiele 1 bis 32 zeigen die Ergebnisse der Holzstoffbleichversuche, ausgedrückt als R 457-Werte, die den Weißunterschied zwischen gebleichtem Stoff und Ausgangsstoff beschreiben.

Als Ionenaustauscher wurde ein Zeolith A-Typ, modifiziert mit 5 % Na₂CO₃, verwendet.

15

2.1.1 Versuche ohne DTPA (Nr. 1-11)

Versuch 1 dokumentiert den Weißgradverlust gegenüber dem Ausgangsstoff durch Alkalivergilbung. Versuche 2-8 zeigen die Ergebnisse bei Einsatz von Wasserglas, dem erfindungsgemäßen modifizierten Ionenaustauscher und Gemischen beider; als besonders günstig erwiesen sich also Kombinationen wie in Versuch 7 oder vor allem in Versuch 8. Die Versuche 1 bis 8 wurden unter Zusatz von 0,5 % NaOH durchgeführt, so daß sich der pH-Wert stets bei 10 bis 12 einstellte. Ein geringer NaOH-Zusatz ist häufig zweckmäßig, wenn es sich um einen sauer reagierenden Holzstoff handelt.

Ohne NaOH-Zusatz (Versuche 9 bis 11; pH-Wert 8-9) werden die Vorteile des erfindungsgemäßen modifizierten Ionenaustauschers besonders deutlich. Bei den Holzstoffproben nach den Versuchen 9 bis 11 konnte keine nachträgliche Alkalivergilbung festgestellt werden, während die Proben nach den Versuchen 1 bis 8 eine Alkalivergilbung zeigten. Das Filtrat der Proben 1 bis 9 zeigte CSB-Werte von 800 bis 1100 mg/Liter, das Filtrat der Proben 9 bis 11 CSB-Werte von nur 600 bis 800 mg/Liter

30

2.1.2 Versuche mit DTPA (Nr. 12 - 32)

Die Versuche 12 bis 23 wurden im stark alkalischen Bereich durchgeführt. Wiederum lieferten die besten Ergebnisse ein Gemisch von wenig Wasserglas mit dem erfindungsgemäßen modifizierten Ionenaustauscher (Nr. 20 bis 22). Im schwach alkalischen Bereich - ohne Zusatz von NaOH - erbrachte der erfindungsgemäße modifizierte Ionenaustauscher bessere Resultate als Wasserglas, die auch durch Wasserglaszumischung nicht mehr zu steigern waren (Versuche 31, 32.).

40

2.2 Altpapierbleiche (Tabellen 2 bis 6)

Tabelle 2 (Versuche 1 bis 14) zeigt die Abhängigkeit des Flotationsdeinking-Ergebnisses von der Wasserhärte und dem Wasserstoffperoxid-Stabilisator. Unabhängig vom Altpapierstoff - nur Zeitungen (Z) oder Zeitungen/Illustrierte 1/1 (Z/I) - lag das Ergebnis mit dem erfindungsgemäßen modifizierten Ionenaustauscher (säureaktivierter Bentonit, modifiziert mit 25 % Na₂CO₃), stets über dem mit Wasserglas erhaltenen Ergebnis.

Bei den in Tabelle 3 angegebenen Versuchen 15 bis 22 wurden dem Altpapierstoff (Zeitungen/Illustrierte 1/1) bei 100 ° dH Schwermetallionen (Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺) zugesetzt. Wiederum lieferte, bei gleicher Einsatzmenge, der erfindungsgemäße Ionenaustauscher bessere Ergebnisse als ein Zusatz von Wasserglas.

Der pH-Wert des Flotationsmediums lag bei 9 bis 12. Die Flotation wurde wie unter 1.2 beschrieben, durchgeführt.

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Versuche 23 bis 29. Die Versuche 23, 24 und 29 wurden unter Verwendung von Zeitungen, Illustrierten 1/1 nur mit Wasserglas, nur mit modifiziertem, sauer aktiviertem Bentonit bzw. nur mit dem organischen Komplexbildner DTPA durchgeführt. Die Versuche 25 bis 28 zeigen einen Wirkungssynergismus Ionenaustauscher/DTPA, so daß selbst bei Ersatz von 90 % DTPA durch den erfindungsgemäßen Ionenaustauscher (Versuch 25) kein Wirkungsverlust eintrat.

Bei den in Tabelle 5 angegebenen Versuchen 30 bis 34 wurde Wasserglas stufenweise durch den erfindungsgemäßen Ionenaustauscher (säureaktivierter Bentonit = SAB) ersetzt, wobei deutliche Weißgradsteigerungen festgestellt wurden.

Die Ergebnisse der Versuche 35 bis 40 zeigen, daß eine Dosierung von 1,5 Gew.-% Ionenaustauscher dem Einsatz von 3 Gew.-% Wasserglas als äquivalent angesehen werden kann (Versuche 35, 38). Eine weitere Verbesserung brachte hier die Reduzierung der NaOH-Konzentration (Versuch 39).

Bei den in Tabelle 6 angegebenen Versuchen 41 bis 56 wurden bei einem Altpapier-Einsatz in Form von Zeitungen (Versuche 41 bis 48) die Wasserhärte, die NaOH-Konzentration und die Menge des eingesetzten Ionenaustauschers variiert. Als Ionenaustauscher wurde (SAB) verwendet, der mit 25 % Na_2O_3 bzw. 25 % NaHCO_3 modifiziert war. Bei 100° dH erbrachten 2 % erfindungsgemäßer Ionenaustauscher mit 1 % NaOH dasselbe Ergebnis wie 3 % Ionenaustauscher und 2 % NaOH. Beide Versuche (42 und 43) lagen besser als der Vergleichsversuch (41) mit Wasserglas.

Durch die Reduzierung der Wasserhärte wurden erwartungsgemäß die Weißgrade verbessert (Versuche 44 bis 48). Das beste Ergebnis dieser Reihe wurde mit dem erfindungsgemäßen Ionenaustauscher, modifiziert mit 25 % NaHCO_3 und Einstellung des pH-Wertes auf 7,5 erzielt (Versuch 48).

Bei den Versuchen 49 bis 56 wurde Altpapier in Form eines 50/50-Gemisches von Zeitungen und Illustrierten verwendet. Die Wasserhärte betrug 20° dH. Variiert wurde der Einsatz von Wasserglas, Ionenaustauscher (hier auf Zeolithbasis, mit NaHCO_3 modifiziert), DTPA und NaOH.

Bemerkenswerterweise konnte das Ergebnis des Standardversuches 50 (3 % Wasserglas, 0,3 % DTPA, 2 % NaOH) im Versuch 52 (3 % Ionenaustauscher, kein DTPA, keine NaOH) erreicht werden.

2.3 Zellstoffbleiche (Tabelle 7)

Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß ein Ersatz des Wasserglases durch den modifizierten anorganischen Ionenaustauscher Weißgradgewinne ergibt.

5

Tabelle 1

10

Holzschliffbleiche

Vers. Nr.	H ₂ O ₂ Gew.-%	DTPA Gew.-%	Wasser- glas Gew.-%	Ionenaus- tauscher (erf) mit 5 % Na ₂ CO ₃ Gew.-%	NaOH Gew.-%	Weißgrad- differenz Δ R 457 %
--------------	---	----------------	---------------------------	--	----------------	-------------------------------------

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1	1	0	0	0	0,5	-2,6
2	1	0	1	0	0,5	5,3
3	1	0	2	0	0,5	7,3
4	1	0	0	3	0,5	1,9
5	1	0	0	5	0,5	5,2
6	1	0	0,5	3	0,5	6,5
7	1	0	1	3	0,5	8,0
8	1	0	1	1,5	0,5	6,8
9	1	0	0	3	0	7,0
10	1	0	1	3	0	7,8
11	1	0	2	3	0	8,6
12	1	0,25	0	0	0,5	1,5
13	1	0,25	1	0	0,5	6,5
14	1	0,25	1,5	0	0,5	9,2
15	1	0,25	2	0	0,5	9,1
16	1	0,25	3	0	0,5	9,3
17	1	0,25	0	1	0,5	4,3
18	1	0,25	0	2	0,5	6,1
19	1	0,25	0	3	0,5	6,9
20	1	0,25	1	3	0,5	10,0
21	1	0,25	1,5	3	0,5	9,8
22	1	0,25	2	3	0,5	10,4
23	1	0,25	3	3	0,5	10,0
24	1	0,25	0	0	0	2,2
25	1	0,25	1	0	0	5,3
26	1	0,25	2	0	0	7,2
27	1	0,25	0	1	0	8,1
28	1	0,25	0	2	0	8,5
29	1	0,25	0	3	0	8,5
30	1	0,25	0	6	0	8,0
31	1	0,25	1	3	0	8,5
32	1	0,25	2	3	0	8,3

Tabelle 2
Flotationsdeinking von Altpapier, Abhängigkeit von der Wasserhärte

Vers. Nr.	AP Stoff	H ₂ O ₂	Seife	NaOH Gew.-%	Wasser- glas Gew.-%	Ionen- tauscher Gew.-%	Wasserhärte ° dH	Weißgrad R 457 %
1	Z	1	1	2	3	0	14	48,7
2	Z	1	1	2	3	0	30	48,9
3	Z	1	1	2	3	0	50	45,8
4	Z	1	1	2	3	0	100	43,2
5	Z	1	1	2	0	3	14	49,1
6	Z	1	1	2	0	3	30	49,7
7	Z	1	1	2	0	3	50	47,5
8	Z	1	1	2	0	3	100	45,1
9	Z	1	1	2	3	0	30	52,3
10	Z/I	1	1	1	3	0	50	50,2
11	Z/I	1	1	2	3	0	100	47,1
12	Z/I	1	1	2	0	3	30	52,6
13	Z/I	1	1	2	0	3	50	52,1
14	Z/I	1	1	2	0	3	100	47,3

Tabelle 3
Flotationsdeinking von Altpapier
AP-Stoff: Zeitungen/Illustrierte 1/1; Schwermetallionenzusatz

Vers. Nr.	H ₂ O ₂ Gew.-%	Seife	NaOH Gew.-%	Wasser- glas Gew.-%	Ionenaus- tauscher Gew.-%	Wasser- härte ° dH	Metall- ionen Art-Menge %	Weißgrad R 457 %
15	1	1	2	3	0	100	Cu ²⁺ 0,02	48,3
16	1	1	2	0	3	100	Cu ²⁺ 0,02	49,3
17	1	1	2	3	0	100	Fe ³⁺ 0,02	47,0
18	1	1	2	0	3	100	Fe ³⁺ 0,02	48,4
19	1	1	2	3	0	100	Mn ²⁺ 0,02	46,9
20	1	1	2	0	3	100	Mn ²⁺ 0,02	47,5
21	1	1	2	3	0	100	Cd ²⁺ 0,02	49,8
22	1	1	2	0	3	100	Mn ²⁺ 0,02	50,1

Tabelle 4
Flotationsdeinking von Altpapier (Zeitungen/Illustrierte 1/1)

Versuch-Nr.	H ₂ O ₂ g	Seife	NaOH g	Wasseranteile g	Wasserglas g	Ionenaustauscher g	DEPA g	Weißgrad R 457 %	kg/to Stoff mg/l
23	1	1	2	100	3	0	0	45,8	24,3
24	1	1	2	100	0	3	0	46,3	23,5
25	1	1	2	100	0	2	0,3	49,6	32,4
26	1	1	2	100	0	2,4	0,6	49,4	36,5
27	1	1	2	100	0	1,5	1,5	49,9	47,5
28	1	1	2	100	0	0,75	2,25	50,0	39,7
30	1	1	2	100	0	3	3	49,6	44,5
									142
									111
									202
									230
									275
									249
									247

Tabelle 5
Flotationsdeinking von Altpapier; AP-Stoff: Zeitungen/Illustrierte 1/1

Versuch-Nr.	H ₂ O ₂ %	Seife %	NaOH %	Wasser- härte °dH	Wasser- glas %	Ionenau- tauscher %	DTPA %	Weißgrad R 457 %
30	1	1	2	100	3	0	0	44,6
31	1	1	2	100	2	1	0	45,5
32	1	1	2	100	1,5	1,5	0	45,6
33	1	1	2	100	1	2	0	46,5
34	1	1	2	100	0	3	0	48,8
35	1	1	2	100	3	0	0,2	50,4
36	1	1	2	100	0	3	0,2	51,9
37	1	1	2	100	0	2	0,2	50,8
38	1	1	2	100	0	1,5	0,2	50,0
39	1	1	1	100	0	1,5	0,2	50,7
40	1	1	2	100	0	1	0,2	49,2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 6
Flotationsdeinking von Altpapier

Versuch-Nr.	AP	H ₂ O ₂	Seife	NaOH	pH	Wasserhärte	Wasserglas	Ionenaustauscher	DTPA	Weißgrad R 457
Stoff	Gew. %	g	g	g	g	g	g	g	g	g
41	Z	1	1	2	11,1	100	3	0	SAB	43,8
42	Z	1	1	2	11,0	100	0	3	Na ₂ CO ₃ (25%)	45,4
43	Z	1	1	1	10,0	100	0	1,5	Na ₂ CO ₃ (25%)	45,5
44	Z	1	1	2	11,2	50	3	0	"	47,3
45	Z	1	1	2	11,0	50	0	3	Na ₂ CO ₃ (25%)	50,4
46	Z	1	1	1	10,0	50	0	1,5	Na ₂ CO ₃ (25%)	51,1
47	Z	1	1	2	11,1	50	0	3	NaHCO ₃ (25%)	50,3
48	Z	1	1	2	7,5	50	0	3	NaHCO ₃ (25%)	51,8
49	Z/I	1	1	2	11,0	20	3	0	"	48,6
50	Z/I	1	1	2	11,1	20	3	0	Z	49,5
51	Z/I	1	1	0	9,6	20	3	2,5	NaHCO ₃ (60%)	50,0
52	Z/I	1	1	0	9,2	20	0	3	NaHCO ₃ (50%)	49,5
53	Z/I	1	1	1	10,5	20	1	3,5	NaHCO ₃ (57%)	49,6
54	Z/I	1	1	0	9,0	20	0	4	NaHCO ₃ (50%)	49,4
55	Z/I	1	1	0	7,9	20	0	4	NaHCO ₃ (50%)	48,9
56	Z/I	1	1	0	9,2	20	0	4	NaHCO ₃ (50%)	49,9

SAB = säureaktivierter Bentonit
Z = Zeolith

5

Tabelle 7

10

Zellstoffbleiche

Vers. Nr.	H_2O_2 Gew.-%	DTPA Gew.-%	Wasser- glas Gew.-%	Ionenaus- tauscher (erf) mit 5 % Na_2CO_3 Gew.-%	NaOH Gew.-%	Weißgrad- differenz ΔR 457 %
15						
20	1	2	0,25	0	1,0	-2,2
	2	2	0,25	1	1,0	2,8
	3	2	0,25	2	1,0	3,9
	4	2	0,25	3	1,0	4,5
25	5	2	0,25	0	1,0	4,7
	6	2	0,25	1	1,0	6,8
	7	2	0,25	2	1,0	5,8
	8	2	0,25	1	0	-2,3
30	9	2	0,25	1	0,5	5,8
	10	2	0,25	1	1,0	6,8

35

Ansprüche

1. Zusatz zu einem alkalischen, peroxidhaltigen Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische, das gegebenenfalls auch Wasserglas und/oder einen Komplexbildner enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mit einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat modifizierten wasserunlöslichen anorganischen silicatischen Ionenaustauscher darstellt.
2. Bleichmittelzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der silicatische Ionenaustauscher durch Belegung mit 1 bis 70, vorzugsweise mit 5 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den gesamten Bleichmittelzusatz) Alkalicarbonat bzw. Alkalihydrogencarbonat modifiziert ist.
3. Bleichmittelzusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der silicatische Ionenaustauscher eine BET-Oberfläche von mindestens 30 m²/g und ein Kationenaustauschvermögen von mindestens 30 mVál/100 g aufweist.
4. Bleichmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der silicatische Ionenaustauscher ein smektitisches Tonmineral, einen Attapulgit und/oder einen natürlichen oder synthetischen Zeolith darstellt.
5. Bleichmittelzusatz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das smektitische Tonmineral ein Mineral aus der Montmorillonit-Beidellit-Reihe, insbesondere Bentonit, Hectorit, Saponit, Nontronit oder ein entsprechendes, mit Säure aktiviertes Mineral darstellt.
6. Bleichmittelzusatz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das smektitische Tonmineral säureaktivierten Bentonit darstellt.

7. Bleichmittel für Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemische, enthaltend Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls Wasserglas, Alkalihydroxid und/oder einen Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

8. Bleichmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es pro Mol Wasserstoffperoxid 20 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200 g Zusatz enthält.

9. Verfahren zum Bleichen von Zellstoff, Holzstoff, Altpapier und/oder deren Gemischen, wobei die zu bleichenden Stoffe mit einem Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls Alkalihydroxid, Wasserglas und/oder einen Komplexbildner enthaltenden Bleichmittel behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einem Bleichmittel nach Anspruch 7 oder 8 bei einem pH-Wert von 7,0 bis 12,0, insbesondere von 7,5 bis 9,0, durchführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 535 283 (HENKEL & CIE) * Ansprüche 1-10; Seiten 6-8 * ---	1,7,9	D 21 C 9/16
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 8, 25. Februar 1985, Seite 106, Nr. 64022r, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 145 300 (NIPPON PEROXIDE CO.) 20-08-1984 ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 22, 28. November 1977, Seiten 85,86, Nr. 169581x, Columbus, Ohio, US; & JP-A-77 74 605 (KAO SOAP CO.) 22-06-1977 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 01 B D 06 L D 21 C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		15-02-1989	
		Prüfer	
		NESTBY K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			