

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88810034.4**

51 Int. Cl.4: **D21C 9/153 , D21C 9/16**

22 Anmeldetag: **25.01.88**

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

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

71 Anmelder: **KUNZ HOLDING GMBH & CO. KG**

D-7162 Gschwend(DE)

72 Erfinder: **Nimz, Horst H. Prof.-Dr.**

Schulenburggring 66
D-2050 Hamburg 80(DE)

Erfinder: **Berg, Alex Dipl.-Ing.**

Bult 3
D-2050 Hamburg 80(DE)

74 Vertreter: **Seifert, Helmut E.**
RITSCHER & SEIFERT Patentanwälte VSP
Kreuzstrasse 82
CH-8032 Zürich(CH)

54 **Verfahren zur Delignifizierung von Zellstoffen.**

57 Zur Abtrennung von Lignin aus Cellulosemasse wird diese in Gegenwart mindestens einer C₁₋₃-Fettsäure, insbesondere Essigsäure, der Einwirkung von Ozon in der Gasphase ausgesetzt, um das in der Cellulosemasse enthaltene Lignin durch oxidative Umwandlung in der Fettsäure löslicher zu machen.

EP 0 325 890 A1

Verfahren zur Delignifizierung von Zellstoffen

Die Erfindung betrifft die Entfernung von Lignin aus Lignocellulosen bzw. Zellstoff (engl.: pulp). Als "Lignocellulosen" werden hier die makromolekularen Substanzen verstanden, die neben Cellulose auch noch Hemicellulosen und Lignin enthalten, wie das z.B. bei Holz der Fall ist. Die Entfernung von Lignin aus Zellstoff oder Holz wird auch als "Delignifizierung" bezeichnet.

5 Zur Gewinnung von Zellstoff wird der aus Holz oder holzigen Einjahrespflanzen bestehende Rohstoff, meist in mechanisch zerkleinertem Zustand, chemisch aufgeschlossen. Bei einem neueren und in DE-A-3 445 132 beschriebenen Verfahren wird anstelle der konventionellen und für die Entsorgung problematischen Aufschlusschemikalien auf Basis von Schwefelverbindungen Essigsäure verwendet. Diese auch als Acetosolv-Verfahren bezeichnete Methode bietet eine im Vergleich zu konventionellen Verfahren wesentli-

10 che Verminderung der Umweltbelastung.
Die beim Acetosolv-Aufschluss gewonnenen Zellstoffe können jedoch je nach Ausgangsmaterial noch bis zu 4% Restlignin enthalten, das meist durch eine Bleichbehandlung entfernt werden muss. Gemäss DE-A-3 445 132 wird als Bleichmittel Wasserstoffperoxid zugegeben, das sich mit der Essigsäure zu Peressigsäure verbindet, die als selektives Ligninoxidationsmittel gilt. Diese Bleiche führt jedoch bisher nur bei

15 Laubholz Zellstoff zu befriedigenden Weissgraden, und auch dann nur mit relativ hohem Verbrauch an Wasserstoffperoxid.
Bei den konventionellen Verfahren zur Zellstoffbleiche werden zur Erreichung hoher Weissgrade mehrere Bleichstufen mit chlorhaltigen Bleichmitteln angewendet. Dadurch bilden sich in den Abläugen chlorhaltige organische Verbindungen, die zu schwerwiegenden Abwasserproblemen führen.

20 Als chlorfreies Bleichmittel ist ausser Wasserstoffperoxid und Sauerstoff auch Ozon vorgeschlagen worden. Trotz grosser Anstrengungen hat aber Ozon als Bleichmittel technisch bisher keine Anwendung gefunden, weil die Reaktion des Ozons in Wasser mit Hydroxylionen Hydroxylradikale erzeugt, die zu einem Abbau der Cellulosemoleküle und damit zur Erniedrigung der Festigkeitseigenschaften des Zellstoffes führen und ein Vorurteil gegen die Verwendung von Ozon als Bleichmittel in der Zellstoffgewinnung

25 begründet haben.
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Delignifizierung von Lignocellulosen mit Ozon, insbesondere bei Zellstoffen mit einem Restligningehalt von unter 5 %, in niedrigen Fettsäuren, bevorzugt Essigsäure, als Reaktionsmedium sehr viel selektiver verläuft als in Wasser, d. h. dass man zu hohen Weissgraden kommen kann, ohne einen signifikanten Festigkeitsabfall des Zellstoffes zu beobachten.

30 Das erfindungsgemässe Verfahren zur Abtrennung von Lignin aus einer Cellulosemasse ist dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosemasse in Gegenwart von mindestens einer C₁₋₃-Fettsäure der Einwirkung von Ozon in der Gasphase ausgesetzt wird, um das in der Cellulosemasse enthaltene Lignin durch oxidative Umwandlung in Fettsäure löslicher zu machen.

Ohne die Absicht einer Beschränkung kann angenommen werden, dass die Eignung von Ozon in

35 Fettsäure als Bleichmittel für Zellstoff darauf beruht, dass Ozon in Fettsäuren erheblich besser löslich ist als in Wasser und die Stabilität des Ozons in niedrigen Fettsäuren vermutlich grösser ist als in Wasser.
Dadurch kann einerseits die Ozonkonzentration erhöht und können andererseits Nebenreaktionen durch Zerfallprodukte des Ozons verringert werden. Möglicherweise kommt hinzu, dass niedrige Fettsäuren als Radikalfänger mit OH-Radikalen reagieren und damit einen Angriff dieser sehr unselektiv wirkenden

40 Radikale auf die Cellulose verhindern können. Das Ozon selbst wirkt hingegen nicht radikalisch, sondern bevorzugt elektrophil, wodurch das Lignin selektiv angegriffen und zu löslichen Produkten abgebaut wird.
Durch die vergleichsweise grössere Stabilität des Ozons in niedrigen Fettsäuren wird seine Wirksamkeit als Bleichmittel erhöht und damit der Ozonverbrauch reduziert, was für die technische Anwendung von grundlegender Bedeutung ist. Ferner ist Essigsäure ein besseres Lösungsmittel für Lignin als Wasser,

45 während das Umgekehrte für Cellulose gilt, wodurch die Selektivität des Ozons als Delignifizierungsmittel weiter erhöht wird.
Der Begriff "Cellulosemasse" in den Patentansprüchen und der Beschreibung bezeichnet alle Massen (einschliesslich Ausgangsstoffe), die sich zur Zellstoff- oder Cellulosegewinnung eignen und Cellulose (umfasst hier sowohl α -Cellulose als auch die gelegentlich als β - oder γ -Cellulose bezeichneten Hemicellu-

50 losen) sowie Lignin enthalten.
Als C₁₋₃-Fettsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure geeignet. Essigsäure wird bevorzugt. Auch Mischungen solcher Säuren miteinander und/oder mit Wasser in begrenzten Anteilen sind geeignet, wobei der Wasseranteil der Fettsäure, des Fettsäuregemisches oder der bevorzugten Essigsäuren allgemein geringer als 50 Gew.%, insbesondere geringer als 30 Gew.% ist und meist 1 bis 10 Gew.% beträgt.

Ein geringer Wassergehalt von z.B. 5 bis 10 Gew.%, d.h. eine 90 bis 95%ige Essigsäure, wird besonders bevorzugt.

Das z.B. mit üblichen Generatoren erhältliche Ozon ist in der Gasphase enthalten, welche die mit Fettsäure vereinigte, beispielsweise aus 2 bis 50 Gew.% Cellulosemasse und 98 bis 50 Gew.% Fettsäure bestehende Mischung umgibt.

Die Wechselwirkung zwischen der Cellulosemasse/Fettsäure-Mischung einerseits und der Gasphase bzw. dem darin enthaltenen Ozon andererseits kann insbesondere durch Bewegung oder/und die vorhandene Ozonmenge oder/und die Temperatur beeinflusst werden. Dabei kann durch Bewegung sowohl die Mischintensität als auch die Verteilung der festen und flüssigen Phase beeinflusst bzw. variiert und angepasst werden. Hierzu können übliche Mischeinrichtungen, die gegen die Komponenten ausreichend beständig sind, verwendet werden; Mischer mit ausgeprägter Scherwirkung auf das Mischgut werden aber nicht bevorzugt.

Die in der Gasphase vorhandene Ozonmenge kann durch den Gasdruck oder/und die Ozonkonzentration in der Gasphase beeinflusst werden. Vorzugsweise wird bei normalem Umgebungsdruck mit einer Gasphase gearbeitet, die überwiegend aus Luft besteht. Es kann aber auch in einer überwiegend aus Sauerstoff bestehenden Gasphase und/oder unter Ueberdruck gearbeitet werden.

Die Ozonkonzentration einer für das Verfahren geeigneten und überwiegend aus Luft oder Sauerstoff bestehenden Gasphase unter normalem oder schwachem Ueberdruck beträgt 0,1 bis 10%, in der Regel 1 bis 3%. Diese Werte sind bezogen auf das Gasvolumen. Geringere Ozonkonzentrationswerte sind möglich, werden aber nicht bevorzugt. In Bezug auf das Gewicht der vorhandenen Cellulosemasse können Ozonmengen von 1 bis 2 Gew.%, aber auch noch höhere Konzentrationen ohne nachteilige Wirkungen für den erhaltenen Zellstoff zur Anwendung kommen, wenn bei den bevorzugten Temperaturen von 0 bis 30 °C gearbeitet wird. Allgemein liegt die Arbeitstemperatur (gemessen in der Cellulosemasse oder der Gasphase) unter 100 °C, insbesondere unter 50 °C.

Besondere Vorteile bietet das erfindungsgemässe Verfahren, wenn es als Delignifizierungsstufe zur Zellstoffbleiche eingesetzt wird, bei welchem das Ausgangsmaterial, insbesondere Holz, mit Essigsäure z.B. nach dem in DE-A-3 445 132 beschriebenen Verfahren aufgeschlossen wird. Insbesondere bei Verwendung von Nadelhölzern (z.B. Fichtenholz) bietet dies beachtliche Vorteile, weil dann in der bekannten Behandlung mit Peroxiden der Verbrauch an Peroxid vergleichsweise hoch ist.

Allgemein scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Ligningehalt (ausgedrückt als Kappazahl) einer Cellulosemasse und dem optimalen Einsatz der erfindungsgemässen Behandlung mit Ozon zu bestehen; optimale Ergebnisse werden häufig dann erhalten, wenn durch das Aufschlussverfahren (vorzugsweise ebenfalls in C₁₋₃-Fettsäure, insbesondere Essigsäure) der Kappawert auf etwa 20 (entspricht einem Ligningehalt von ca. 3%) gebracht und dann durch die erfindungsgemässe Ozonbehandlung in Essigsäure soweit abgesenkt wird, z.B. auf Kappawerte von unter 5, dann durch eine vorzugsweise durchgeführte abschliessende Bleiche mit Peressigsäure ein gewünschter End-Weissgrad von typisch über 70% ISO erreicht werden kann.

Die hier angegebenen Kappawerte oder Kappazahlen wurden nach der Methode bestimmt, die im Merkblatt IV/37/80 des Fachausschusses für chemische Zellstoff- und Papierprüfung im Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure (BR Deutschland) beschrieben ist.

Allgemein scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Ligningehalt (ausgedrückt als Kappazahl) einer Cellulosemasse und dem optimalen Einsatz der erfindungsgemässen Behandlung mit Ozon zu bestehen; optimale Ergebnisse werden häufig dann erhalten, wenn durch das Aufschlussverfahren (vorzugsweise ebenfalls in C₁₋₃-Fettsäure, insbesondere Essigsäure) der Kappawert auf etwa 20 (entspricht einem Ligningehalt von ca. 3%) gebracht und dann durch die erfindungsgemässe Ozonbehandlung in Essigsäure soweit abgesenkt wird, z.B. auf Kappawerte von unter 5, dass durch eine vorzugsweise durchgeführte abschliessende Bleiche mit Peressigsäure ein gewünschter End-Weissgrad von typisch über 70% ISO erreicht werden kann.

Die hier angegebenen Kappawerte oder Kappazahlen wurden nach der Methode bestimmt, die im Merkblatt IV/37/80 des Fachausschusses für chemische Zellstoff- und Papierprüfung im Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure (BR Deutschland) beschrieben ist.

Weissgrade im eben erwähnten Bereich sind auch erreichbar, wenn zuerst mit Peressigsäure und danach mit Ozon gebleicht wird. Nach dem Stand der Technik waren Weissgrade von über 70% ISO nach dem Essigsäureaufschluss nur mit verhältnismässig grossen Mengen an Peroxid zu erzielen. Weissgrade von über 80% ISO können erfindungsgemäss erreicht werden, wenn der Zellstoff in einer dreistufigen Bleiche zuerst mit Ozon (Z), danach mit H₂O₂ (P) und abschliessend nochmals mit Ozon (Z) oder mit einer PZP-Bleichfolge im gleichen Lösungsmittel, d.h. C₁₋₃-Fettsäure bzw. Essigsäure, behandelt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist insbesondere als Verfahrensstufe in einem

"Gegenstromverfahren" vorteilhaft, das z.B. mit bekannten Karussell-Extraktoren gemäss den Angaben in der Zeitschrift "Holz als Roh- und Werkstoff", 44 (1986) 207-212, durchgeführt werden kann; dabei wird gemäss einer bevorzugten Ausführungsform Essigsäure mit oder ohne Ozon nicht nur für die abschliessende Extraktion, sondern als einziges Ligninlösungsmittel verwendet. In diesem Falle ist eine Arbeitsweise bei
 5 niedriger Konsistenz, vorzugsweise 2 bis 10% Zellstoff, und Ozonkonzentrationen unter 2%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5%, möglich. Auch hierbei soll die Essigsäure weniger als 50 Gew.% Wasser, vorzugsweise weniger als 30 Gew.% und insbesondere weniger als 10 Gew.% Wasser, enthalten. Statt Wasser kann jedoch auch ein Zusatz eines anderen Stoffes, insbesondere einer anderen C₁₋₃-Fettsäure, dienen, d.h. es kann auch mit Essigsäure gearbeitet werden, die z.B. 1 bis 50 Gew.% Propion- oder/und Ameisensäure
 10 enthält.

Allgemein sind zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens als gesonderte Behandlung oder als Schritt in einer Folge von Behandlungen bzw. Verarbeitungen bei der Zellstoffgewinnung an sich bekannte Vorrichtungen geeignet, die mindestens eine Kammer oder Zone zur Aufnahme der die Fett- bzw. Essigsäure enthaltenden Cellulosemasse aufweisen, wenn diese Vorrichtungen an sich bekannte Einrichtungen
 15 zur Behandlung mit einer Ozon enthaltenden Gasphase aufweisen. Die mit der Masse bzw. der Gasphase in Kontakt kommenden Teile der Vorrichtung bestehen aus entsprechend resistenten Werkstoffen, vorzugsweise Stahllegierungen.

Wie bereits eingangs angedeutet, werden die Eigenschaften, z.B. die Kennwerte des erhaltenen Zellstoffes, wie Reisslänge, Berstfläche und Durchreissfestigkeit, durch die Behandlung mit Ozon nach dem
 20 erfindungsgemässen Verfahren nicht signifikant verändert; das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die Gewinnung von Zellstoffprodukten, deren Qualität derjenigen der konventionellen, nach dem Sulfatverfahren erhältlichen Zellstoffe entspricht und erheblich besser ist als diejenige der nach dem Sulfitverfahren erhaltenen Produkte.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele erläutert.

25

Beispiel 1

(A) 289 g essigsäurefeuchte Cellulosemasse in Form von Zellstoff aus Fichtenholz, enthaltend ca. 8
 30 Gew.% Lignin (50 g ätro, Kappazahl 59), werden mit 2 Liter 93%iger Essigsäure in einem Becherglas mit einem starken Rührer 8 min aufgeschlagen, auf einer Fritte scharf abgesaugt und mit heisser 93%iger Essigsäure nachgewaschen. Danach hat der Zellstoff die Kappazahl 24. Er wird mit 600 ml 93%iger Essigsäure, die 7 g H₂O₂ enthält, 5 Std. im Rundkolben bei 70 °C rotiert. Der so behandelte Zellstoff wird
 35 erneut auf einer Fritte scharf abgesaugt und mit heisser Essigsäure nachgewaschen.

35

40

Kappazahl:	3,8
Weissgrad:	39,5 ISO
DP _w :	2467
Reisslänge:	13'700 m (Mahlgrad 45 SR)
Berstfläche:	64,6 m ²
Durchreissfestigkeit:	57,3 cN

(B) Es wird wie in Absatz A gearbeitet, jedoch mit der Abänderung, dass der mit 1,75 g H₂O₂ statt
 45 mit 7 g H₂O₂ gebleichte Zellstoff (270 g feucht, 48,5 g ätro) in aufgeflufftem Zustand in einem rotierenden Rundkolben bei 20 °C 1 Std. mit Ozon (10 Liter, 3,5% Ozon in Sauerstoff) begast wird. Danach wird er auf einer Fritte mit heisser Essigsäure gewaschen.

50

Kappazahl:	0,27
Weissgrad:	71,5
Reisslänge:	12'260 m (Mahlgrad 70 SR)
Berstfläche:	65,2 m ²

55 Durch die Ozonbehandlung kann somit der Peroxidverbrauch drastisch vermindert und trotzdem ein Weissgrad von über 70% erreicht werden, ohne dass die mechanischen Produkteigenschaften leiden. Die für das erfindungsgemässe Verfahren verwendete Fettsäure kann in an sich bekannter Weise, z.B. durch azeotrope Destillation, umweltschonend aufgearbeitet und rezirkuliert werden. Der das Lignin enthaltende

Destillationsrückstand kann ebenfalls in umweltschonender Weise aufgearbeitet, z.B. verbrannt werden.

Beispiel 2

5

50 g Zellstoff, welcher aus Kiefernhacksnitzeln (*Pinus sylvestris*, 45 Jahre) nach dem Acetosolv-Verfahren hergestellt wurde (Kappazahl 24,2), werden bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 35% abgepresst und anschliessend mechanisch zerkleinert. Der zerfaserte Stoff wird in einen Kolben gegeben und mit 1 bis 3,3% Ozon behandelt (0,05 g Ozon/min, 0,06 g Ozon/Liter Sauerstoff). Nach einer Einwirkungsdauer von 10 bis 40 min wird der Zellstoff mit Essigsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen.

10

15

20

Ozon (% bz. auf Zellstoff)	0	1,0	1,9	2,7	3,3
Kappazahl	24,2	11,8	5,3	2,7	1,3
DPw	3420	3250	2990	2180	1660
Papiereigenschaften (ungemahlen)					
Mahlrad, SR	19	21	23	26	29
Reisslänge, m	8300	7060	7380	8250	8230
Berstfläche, m ²	58,8	51,2	55,0	56,3	57,5
Durchreissfestigkeit, cN	75,8	76,8	77,6	69,8	67,3

25

Beispiel 3

267,4 atro Kiefernholz (*Pinus sylvestris*, 45 Jahre) werden nach dem Acetosolv-Verfahren aufgeschlossen. Der Zellstoff wird wie in Beispiel 2 mit 2% Ozon gebleicht (erste Bleichstufe) und mit Essigsäure gewaschen. Bei einer Konsistenz von 12% Zellstoff in Essigsäure wird 1% Wasserstoffperoxid zugesetzt und während 6 Std. bei 70 °C gebleicht (zweite Bleichstufe). Der erhaltene Zellstoff wird mit Essigsäure gewaschen, auf 35% Feststoffgehalt abgepresst und erneut mit 0,6% Ozon behandelt (dritte Bleichstufe).

30

35

40

Bleichstufe	Ausgangszellstoff	1.	2.	3.
Kappazahl	22,5	4,2	1,5	-
Weissgrad, % ISO	12	30	40	60
Ausbeute, %	50,0	45,8	45,5	45,0

45

50

55

Papiereigenschaften (ungemahlen)

Mahlgrad	19	30*	26	27	30
Reisslänge, m	7960	10'150	9190	8930	9440
Berstfläche, m ²	46,9	63,3	53,2	57,1	56,6
Durchreissfestigkeit, cN	74,6	65,2	61,6	58,5	56,3

* 8 min Mahldauer in Jokro-Mühle

Anstelle der in den Beispielen 1-3 verwendeten Essigsäure können in der Regel auch C₁₋₃-Fettsäure-

mischungen verwendet werden, die z.B. bei der Hydrolyse von Pflanzenabfällen erhältlich sind und aus Mischungen von Essigsäure, Propionsäure und Ameisensäure bestehen.

Das hier beschriebene Verfahren ist von besonderem Vorteil im Zusammenhang mit der am gleichen Datum hinterlegten Anmeldung derselben Anmelderin (Aktenzeichen: 2786).

- 5 Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 9 umschrieben, während die Ansprüche 10 und 11 eine bevorzugte Vorrichtung für das erfindungsgemässe Verfahren bzw. ein bevorzugtes Produkt des Verfahrens angeben.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Lignin aus Cellulosemasse, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosemasse in Gegenwart mindestens einer C_{1-3} -Fettsäure der Einwirkung von Ozon in der Gasphase ausgesetzt wird, um das in der Cellulosemasse enthaltene Lignin durch oxidative Umwandlung in der Fettsäure löslicher zu machen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Fettsäure Essigsäure verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure bzw. Essigsäure Wasser in einem Anteil von weniger als 50 Gew.%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.% und insbesondere 5 bis 10 Gew.%, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Cellulosemasse mit Ozon bei Temperaturen von unter 100°C , vorzugsweise unter 50°C und insbesondere zwischen 0 und 30°C , durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ozonkonzentration der Gasphase, welcher die Cellulosemasse ausgesetzt wird, mindestens 100 Tpm beträgt und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3% liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass es mit C_{1-3} -Fettsäure als Delignifizierungssstufe bei der Herstellung von gebleichtem Zellstoff angewendet wird, wobei die C_{1-3} -Fettsäure Teil der Aufschlussflüssigkeit in einer vorangehenden Stufe ist und mindestens teilweise als flüssiges Behandlungsmedium in einer Bleichbehandlung mit Peroxid dient.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ozonbehandlung in C_{1-3} -Fettsäure, insbesondere Essigsäure, vor und/oder nach einer Behandlung mit Peressigsäure durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es als Stufe in einem Gegenstromverfahren durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellstoffkonzentration zwischen 1 und 50%, bevorzugt 25 bis 40%, und die Ozonkonzentration in C_{1-3} -Fettsäure unter 3%, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,5%, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, liegt.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Kammer oder Zone zur Aufnahme einer die Fettsäure bzw. Essigsäure enthaltenden Cellulosemasse und durch Einrichtungen zur Behandlung dieser Masse mit einer Ozon enthaltenden Gasphase.
11. Nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellte Cellulosemasse, die aus praktisch ligninfreiem Zellstoff besteht, dessen Kennwerte besser als diejenigen von gebleichtem Sulfitzellstoff sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 53, Nr. 8, Februar 1983, Seite 916, Zusammenfassung Nr. 8417, Appleton, Wisconsin, US; H. KAMISHIMA et al.: "Effect of organic acids on carbohydrate protection during ozone bleaching of kraft pulp", & J. JAPAN WOOD RES. SOC. (MOKUZAI GAKKAISHI) 28, no. 6; 370-375 (June 1982) * Zusammenfassung * ---	1-3,10, 11	D 21 C 9/153 D 21 C 9/16
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103, Nr. 6, 12. August 1985, Seite 88, Zusammenfassung Nr. 38887c, Columbus, Ohio, US; H. KAMISHIMA et al.: "Protective agents for carbohydrates in ozone bleaching of unbleached kraft pulps. II. Screening of protective agents for carbohydrates in ozone bleaching", & SHIKOKU KOGYO GIJUTSU SHIKENSHO KENKYU HOKOKU 1985, (9), 15-30 * Zwei erste und zwei letzte Zeilen der Zusammenfassung * ---	1,3,4, 10,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) D 21 C
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 47, Nr. 6, Dezember 1976, Seite 686, Zusammenfassung Nr. 6669, Appleton, Wisconsin, US; & SU-A-518 544 (B.V. EMEL'YANOV et al.) 25-06-1976 * Zusammenfassung * --- -/-	1-3,10, 11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-09-1988	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 54, Nr. 6, Dezember 1983, Seite 672, Zusammenfassung Nr. 6233, Appleton Wisconsin, US; A. KASSEBI et al.: "Nonconventional kraft pulp bleaching - Role of ozone", & TAPPI PULPING CONF. (TORONTO) PROC.: 327-340 (Oct. 25-27, 1982) * Zusammenfassung *	1-3,6,9-11	
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 55, Nr. 8, Februar 1985, Seite 937, Zusammenfassung Nr. 8883, Appleton, Wisconsin, US; G.Y. PAN et al.: "Studies on ozone bleaching. (1). Effect of pH, temperature buffer systems and heavy metal ions on stability of ozone in aqueous solution", & J. WOOD CHEM. TECHNOL. 4, no. 3: 367-387 (1984) * Zeilen 1-6,10-13 der Zusammenfassung *	1-4,10	
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 53, Nr. 3, September 1982, Seite 331, Zusammenfassung Nr. 2966, Appleton, Wisconsin, US; R.A.D. MBACHU et al.: "Degradation of lignin by ozone. (3). Fate of the carbohydrate matrix during degradation of spruce protolignin by ozone", & J. POLYMER SCI. (POLYMER CHEM.) 19, no. 8, 2079-2089 (Aug. 1981) * Zusammenfassung *	1,2,4,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-09-1988	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-4 119 486 (R.C. ECKERT) * Spalte 1, Zeilen 45-62; Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 17 *	1-4, 9-11	
A	US-A-4 372 812 (R.B. PHILLIPS et al.) * Insgesamt *	6-11	
A	FR-A-2 353 674 (INTERNATIONAL PAPER CO.) * Ansprüche 1, 3-9, 11-14 *	6-11	
D, A	DE-A-3 445 132 (H.H. NIMZ)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-09-1988	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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			