



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 325 891
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88810035.1

(51) Int. Cl. 4: D21C 3/04 , D21C 3/26 ,
D21C 9/153 , D21C 9/16 ,
D21C 11/00

(22) Anmeldetag: 25.01.88

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB SE

(71) Anmelder: KUNZ HOLDING GMBH & CO. KG
D-7162 Gschwend(DE)

(72) Erfinder: Nimz, Horst H., Prof. Dr.
Schulenburgring 66
D-2050 Hamburg 80(DE)
Erfinder: Berg, Alex, Dipl.-Ing.
Bult 3
D-2050 Hamburg 80(DE)
Erfinder: Casten, Reinhard
Auf der Grossen Rum 100
D-2057 Reinbek(DE)

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

(54) Verfahren zur Gewinnung von gebleichtem Zellstoff.

(57) Zur Gewinnung von Zellstoff aus einem Cellulose enthaltenden Material wird eine Aufschlussflüssigkeit mit überwiegendem Anteil mindestens einer, Wasser enthaltenden C₁₋₃-Fettsäure und mindestens einer flüchtigen Mineralsäure, wie HCl, in einem Anteil von unter 1 Gew.% bei erhöhter Temperatur zur Gewinnung von aufgeschlossener Cellulosemasse behandelt; die aufgeschlossene Cellulosesmasse wird in zerteiltem Zustand zur Extraktion von restlichen Lignin-Anteilen mit heißer, Wasser enthaltender C₁₋₃-Fettäure oder Mischung solcher Säuren behandelt, bis eine Kappa-Zahl von weniger als 25 bei Nadelhölzern und von weniger als 10 bei Laufhölzern erreicht ist. Durch anschliessende mehrstufige Bleiche mit Ozon und Wasserstoffperoxid in derselben Fettsäure lassen sich Zellstoffe mit Weissgraden über 80 und guten Fertigkeiten erhalten. Die Rückgewinnung der Fettsäure erfolgt durch aceotrope Destillation.

A1

EP 0 325 891

Verfahren zur Gewinnung von gebleichtem Zellstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff (engl.: pulp), worunter hier allgemein technische Cellulose-Produkte von mehr oder weniger hoher Reinheit verstanden werden, wie man sie typisch zur Herstellung insbesondere von Papier oder von Produkten aus regenerierter oder chemisch modifizierter Cellulose verwendet.

5 Die klassischen und grosstechnisch angewandten Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus den typischen Rohstoffen, insbesondere das Sulfit- und das Sulfatverfahren, sind aus Gründen der Umweltbelastung problematisch, und zwar hauptsächlich wegen der für die konventionellen Aufschlussflüssigkeiten nötigen Schwefelverbindungen, der chlorhaltigen Bleichmittel und der Schwierigkeiten bei der Beseitigung bzw. Verwertung der Nebenprodukte, wie Lignin.

10 In der DE-A-3'445'132 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff beschrieben, das auf der Verwendung einer mindestens überwiegend, d.h. zu mindestens 50 Gew.% aus Essigsäure bestehenden Aufschlussflüssigkeit beruht und daher auch als Acetosolv-Verfahren bezeichnet wird. Diese bekannte Aufschlussflüssigkeit enthält außer Essigsäure noch geringe Anteile, d.h. typisch solche von weniger als 1 Gew.%, an Salzsäure. Der Aufschluss der Cellulose enthaltenden Rohstoffe erfolgt beim Acetosolv-
15 Verfahren allgemein unter erhöhten Temperaturen und praktisch bei Normaldruck.

Das Acetosolv-Verfahren bietet erhebliche Vorteile in Bezug auf verminderte Umweltbelastung, ist aber in wirtschaftlicher Hinsicht noch nicht optimal; nachteilig ist neben einem relativ hohen Essigsäureverbrauch insbesondere die Verwendung von Natronlauge oder/und organischen Lösungsmitteln für das auch als "Extraktion" bezeichnete abschliessende Waschen des aufgeschlossenen Zellstoffs zur mehr oder weniger 20 vollständigen Entfernung des Lignins; nachteilig ist auch der relativ hohe Verbrauch des als Bleichmittel dienenden Peroxids bei Laubholz-Zellstoff und eine oft ungenügende Weisse von Nadelholz-Zellstoff.

Aufgabe der Erfindung ist nun ein Verfahren der in DE-A-3'445'132 beschriebenen Art, das die Vorteile 25 des Acetosolv-Verfahrens in Bezug auf verminderte Umweltbelastung beibehält, dabei aber eine verbesserte Wirtschaftlichkeit bietet. Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise nicht nur ohne Verlust an Umweltschonung, sondern sogar unter weiterer Verminderung der Umweltbelastung durch ein Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen erreicht werden kann. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens haben die in den Ansprüchen 2 bis 12 angegebenen Merkmale.

Zur Durchführung der Aufschluss-Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens können die üblichen, 30 Cellulose enthaltenden Rohstoffe, wie Nadel- und Laubhölzer oder Einjahrespflanzen, verwendet und in an sich bekannter Art vorbereitet, z.B. mechanisch zerkleinert werden. Die Aufschlussflüssigkeit kann anstelle von oder zusätzlich zu Essigsäure auch Armeisensäure oder/und Propionsäure in solchen Anteilen enthalten, dass insgesamt über 50 Gew.% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.%, insbesondere 85 bis 98 Gew.% der Aufschlussflüssigkeit aus einer C₁₋₃-Fettsäure oder Mischung solcher Säuren mit praktisch beliebigen 35 relativen Anteilen der einzelnen Säuren bestehen.

Als Mineralsäure, die typisch in Mengen von unter 1 Gew.% in der Aufschlussflüssigkeit verwendet wird, z.B. in Anteilen von 0,05 bis 0,5 Gew.%, können anstelle von oder zusätzlich zu HCl auch andere und vorzugsweise flüchtige Mineralsäuren verwendet werden, die für Cellulose nicht oxidierend wirken.

Eine typische Aufschlussflüssigkeit zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht 40 somit aus 85 bis 95 Gew.% C₁₋₃-Fettsäure oder -Mischung (berechnet auf die wasserfreie Säure oder Säuren), 0,05 bis 0,5 Gew.% HCl (wasserfrei berechnet) und aus Wasser als restlichem Anteil.

Die Aufschlussstemperatur liegt meist zwischen 50 °C und dem Siedepunkt der Aufschlussflüssigkeit unter Verfahrensdruck. Vorzugsweise wird so gearbeitet, dass für den Aufschluss nicht wesentlich mehr als 45 300 min Behandlungsdauer nötig sind, was in der Regel bei Temperaturen von 100 °C bis 115 °C erreicht werden kann. Die Aufschluss-Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens kann praktisch bei Normaldruck durchgeführt werden; erhöhte Drücke können angewendet werden, bringen aber in der Regel keine Vorteile, welche die höheren Kosten der dann erforderlichen Druckanlagen rechtfertigen würden. Im allgemeinen wird der Aufschluss bei Umgebungsdruck und generell bei Drücken von nicht über 1,5 bar durchgeführt; typische bevorzugte Aufschlusstemperaturen liegen zwischen 105 und 112 °C.

50 Die Arbeitsbedingungen der Extraktionsstufe des erfindungsgemässen Verfahrens werden allgemein so gewählt, dass der Kappa-Wert des durch die Extraktionsbehandlung erhaltenen Zellstoffs unter 25 liegt. Dieser Wert wird in üblicher Weise (siehe Merkblatt IV/37/80 des Fachausschusses für chemische Zellstoff- und Papierprüfung im Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure, BR Deutschland) bestimmt und gilt allgemein als Mass für den Rest-Ligningehalt von Zellstoffen.

Es war nicht zu erwarten, dass die bisher für erforderlich angesehene und in DE-A-3'445'132 beschrie-

bene Extraktion mit wässriger Natronlauge oder organischem Lösungsmittel mit gutem Erfolg durch eine Behandlung mit C₁₋₃-Fettsäure, ersetzt werden kann, zumal die Vorteile einer Extraktion mit der auch für den überwiegenden Teil der Aufschlussflüssigkeit verwendeten Säure leicht einsehbar ist.

- Im allgemeinen können in der Extraktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Kappa-Zahlen von 5 unter 25 mit wässriger C₁₋₃-Fettsäure bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 110 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 105 °C, praktisch unter Normaldruck bei einer Extraktionsdauer von typisch zwischen 10 und 100 min erreicht werden. Erhöhte Arbeitsdrücke sind wie beim Aufschluss möglich, bieten aber auch für die Extraktion meist keine besonderen Vorteile. Der Wassergehalt der C₁₋₃-Fettsäure in der Extraktionsstufe liegt zwischen 5 und 10%, bezogen auf das Gewicht der Extraktionsflüssigkeit.

- Bei Verwendung von Laubholz als Rohstoff wird der damit gewonnene aufgeschlossene Zellstoff vorzugsweise bis zum Erreichen von Kappa-Zahlen von nicht über 10 erfindungsgemäß extrahiert.

- Allgemein wesentlich für die erfindungsgemäße Extraktionsstufe ist, dass die vorgängig aufgeschlossene Masse bei der Extraktion in zerteiltem Zustand vorliegt. Zweckmässigerweise wird der durch Aufschluss erhaltenen Zellstoff dazu einer mechanischen Zerfaserungsbehandlung, z.B. mit einem Rührer oder Refiner, unterzogen, und zwar vorzugsweise in Gegenwart einer flüssigen Phase, die wiederum mit Vorteil die C₁₋₃-Fettsäure bzw. -Mischung ist, welche auch für den vorangehenden Aufschluss und die nachfolgende Extraktionsbehandlung verwendet worden ist, bzw. verwendet werden soll.

- Meist wird der Zellstoff nach der Extraktionsbehandlung einer Bleichbehandlung in der nachfolgend noch eingehender beschriebenen modifizierten Weise unter Verwendung von Ozon unterworfen; für die Bleichbehandlung wird vorzugsweise wiederum die bereits in den vorangehenden Schritten eingesetzte C₁₋₃-Fettsäure oder/und ein diese verdrängendes flüssiges Medium verwendet, das bei der Rückgewinnung der Fettsäure durch azeotrope Destillation als Schleppmittel für Wasser dient, wie insbesondere ein Ester von C₁₋₃-Fettsäure mit C₁₋₆-Alkanol, z.B. Butylacetat.

- Mit oder ohne eine derartige Bleichbehandlung kann der gewonnene Zellstoff gewünschtenfalls auch ohne Waschen mit Wasser von der Fettsäure bzw. dem Fettsäureester befreit und diese in vergleichsweise umweltschonender Weise zurückgewonnen werden.

- Vorzugsweise wird bei Aufschluss und Extraktion, gegebenenfalls auch bei einer nachfolgenden Bleichbehandlung, im Sinne eines Gegenstroms derart gearbeitet, dass die aus einer nachfolgenden Verarbeitungsstufe ablaufende Fettsäure ohne besondere Zwischenverarbeitung für die vorangehende Verfahrensstufe verwendet und lediglich mit den jeweils erforderlichen Zusätzen versehen wird. Besonders bevorzugt wird für die Durchführung des Verfahrens ein an sich bekannter Karussell-Reaktor verwendet.

- Eine allgemeine, bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst somit folgende Schritte:

- (A) Aufschluss mit C₁₋₃-Fettsäure, insbesondere konzentrierte Essigsäure, mit geringen Anteilen flüchtiger Mineralsäure, insbesondere HCl;
- (B) Extraktion mit derselben konzentrierten Fettsäure wie in Schritt (A) nach vorangehender Zerfaserung;
- (C) kombinierte Bleichbehandlung mit Peroxid bzw. Peressigsäure und mit Ozon;
- (D) Rückgewinnung der C₁₋₃-Fettsäure mit einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann praktisch schadstofffrei durchgeführt werden, weil es keine Abwässer und keine schadstoffhaltigen Rauchgase produziert. Da weder beim Aufschluss noch bei der Bleiche feste anorganische Chemikalien verwendet werden, wie dies bei herkömmlichen Verfahren in hohem Masse der Fall ist, erübrigts sich die Wäsche mit Wasser. Die verwendeten Aufschlusschemikalien, vorzugsweise Essigsäure und Salzsäure, können durch Verdampfen zurückgewonnen werden. Peressigsäure und Ozon zerfallen bei der Bleiche in Essigsäure und Sauerstoff. Das Lignin ergibt, falls es zur Deckung des Energiebedarfs verbrannt wird, keine SO₂-haltigen Rauchgase.

- Der Aufschluss erfolgt vorzugsweise nach der in DE-A-3'445'132 beschriebenen Methode kontinuierlich oder diskontinuierlich. Für Laborversuche ist ein diskontinuierlicher Aufschluss durch Kochen unter Rückfluss mit der fünffachen Menge 93%iger Essigsäure, die 0,16 bis 0,2% HCl enthält, zweckmäßig, für den technischen Betrieb wird die Gegenstromextraktion, z.B. mit einem Karusselleextraktor, wegen des geringeren Essigsäureverbrauchs bevorzugt.

- Die Extraktion des aufgeschlossenen Zellstoffes erfolgt zweckmäßig mit heißer wässriger C₁₋₃-Fettsäure der gleichen Konzentration, wie sie für den Aufschluss verwendet wird. Bei Anwendung einer Gegenstromextraktion lässt sich die Fettsäure, wie bereits angekündigt, zunächst als Extraktionsmittel und anschliessend als Aufschlussmittel verwenden, ohne zwischenzeitliche Destillation der Fettsäure, wobei eine mechanische Zerfaserung des weichgekochten Zellstoffes vor der Extraktion zweckmäßig ist. Die Zerfase-

rung kann im Labor durch Aufschlagen mit einem starken Rührer in überschüssiger Essigsäure erfolgen, während in technischem Massstab meist ein Refiner geeigneter ist.

Die Bleichebehandlung kann nach Holzart und Kappa-Zahl des extrahierten Zellstoffs gewählt werden. Die Verwendung von Essigsäure als Medium für die Zellstoffbleiche mit Wasserstoffperoxid, das sich hierbei in Peressigsäure umwandelt, ist bereits in der DE-A-3'445'132 beschrieben. Es wurde nun gefunden, dass auch Ozon als Bleichmittel in C₁₋₃-Fettsäure bzw. Essigsäure wesentlich wirksamer und selektiver ist als in wässrigen Medien. Ozon in Essigsäure eignet sich für die Delignifizierungsstufe, die bei der konventionellen Zellstoffbleiche mit Chlor durchgeführt wird und zu chlorierten organischen Verbindungen in den Bleichereiabwässern führt. z.B. ergibt Kiefernzellstoff mit 2% Ozon, bezogen auf Zellstoff, einen Abfall der Kappa-Zahl von 22,5 auf 4,2, ohne dass der DP-Wert dabei wesentlich abfällt. Geht man von Zellstoffen mit niedrigeren Kappa-Zahlen aus, was durch geeignete Extraktion mit Essigsäure möglich ist, so kommt man mit geringeren Ozonmengen aus. Durch anschliessende Bleiche mit 1 bis 2% H₂O₂ in C₁₋₃-Fettsäure bzw. Essigsäure oder in Fettsäureester, z.B. Butylacetat, können bei Laubholzzellstoff Weissgrade von über 80% ISO erreicht werden, während bei Nadelholzzellstoffen meist eine dritte Bleichstufe mit bis zu 1,5% Ozon erforderlich sein kann. Die dritte Bleichstufe kann aber auch bei Nadelholzzellstoff unterbleiben, wenn von sehr niedrigen Kappa-Zahlen nach der Extraktion ausgegangen wird.

Sowohl bei der Bleiche mit Wasserstoffperoxid als auch mit Ozon haben sich hohe Konzentrationen des Oxidationsmittels als vorteilhaft erwiesen. Bei der Ozonbleiche geht man zweckmäßig von aufgeflufftem Zellstoff mit hoher Konsistenz, mit einer Zellstoffkonzentration zwischen 20 und 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.%, aus, während die Bleiche mit H₂O₂ im Karusselextraktor mit hoher Anfangskonzentration des H₂O₂ erfolgen kann. Eine Bleiche mit Ozon bei niedriger Konsistenz (5 bis 20 Gew.% Zellstoff in Essigsäure) ist jedoch ebenfalls möglich, wenn ein Gradient für die Ozonkonzentration angewendet wird, z.B. in einem Gegenstromverfahren. Bei der Bleiche mit H₂O₂ kann als Lösungsmittel auch Butylacetat oder ein anderer Essigsäureester, der mit Wasserstoffperoxid ebenfalls Peressigsäure bildet, angewendet werden.

Die Temperatur kann bei der Ozonbleiche bei Raumtemperatur liegen und sollte 50 °C nicht überschreiten. Auch eine Absenkung der Temperatur durch Kühlung kann zweckmäßig sein. Die bevorzugte Temperatur bei der Ozonbleiche liegt zwischen 10 und 30 °C, bei einer Bleichdauer von typisch zwischen 5 und 100 min, vorzugsweise 30 bis 60 min. Die Bleichtemperatur bei Verwendung von Wasserstoffperoxid liegt zwischen 50 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 80 °C, bei einer Bleichdauer von zwei bis sechs Stunden.

Nach der Bleichbehandlung kann der Zellstoff von der Fettsäure bzw. Essigsäure durch Abpressen und anschliessende Wäsche mit Fettsäureester bzw. Butylacetat und Wasser befreit werden. Anstelle des bevorzugten Butylacetats können auch andere organische Lösungsmittel, die mit Wasser ein niedrig siedendes Azeotrop bilden, verwendet werden. Die Entfernung des Butylacetats vom Zellstoff kann auch vorteilhaft mit überhitztem Wasserdampf vorgenommen werden. Das Butylacetat dient anschliessend bei der Reinigung der Fettsäure durch Destillation als Schleppmittel für Wasser.

Das Verfahren der Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen weiter erläutert. Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht.

40

Beispiel 1

(A) 666 g Pappelholz-Hackschnitzel (30 x 30 x 7 mm) (*Populus tremuloides*) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10% werden mit 2790 g Eisessig, 144 g Wasser und 12 ml 37%iger HCl vier Stunden rückfliessend gekocht, danach auf einer Fritte abgesaugt und mit heißer 93%iger Essigsäure nachgewaschen. Ausbeute: 45,8%; Splitteranteil: 0,2%; Kappa-Zahl: 17,8; DP_w: 3619; Reisslänge: 9390 m (Mahlgrad 45 ° SR).

(B) Der Zellstoff wird in sechs Anteilen in je 2 l 93%iger Essigsäure 7 min bei 20 °C mit einem starken Rührer aufgeschlagen, danach auf einer Fritte abgesaugt und mit heißer Essigsäure nachgewaschen. Kappa-Zahl: 7,7.

(C-1) Der in einem Refiner aufgefluffte Zellstoff (Konsistenz 35%) wird bei 20 °C mit 2% Ozon, bezogen auf Zellstoff, (0,05 g Ozon pro min, 0,06 g Ozon pro 1 O₂) 20 min begast. Der Zellstoff wird auf einer Fritte mit Essigsäure gewaschen. Kappa-Zahl: unter 0,5.

(C-2) 50 g (atro) dieses Zellstoffes werden mit 250 ml 93%iger Essigsäure und 3 cm³ 33%igem H₂O₂ (2%, bezogen auf Zellstoff) sechs Stunden bei 70 °C im Rundkolben rotiert. Nach Absaugen und Waschen mit heißer Essigsäure und Wasser hat der Zellstoff die folgenden Kennzahlen: DP_w: 1697;

Weissgrad: 77,9% ISO.

Beispiel 2

- 5 (A + B) Kiefernholz-Hackschnitzel (*Pinus sylvestris*) werden, ähnlich wie in Abschnitt A von Beispiel 1, jedoch während sechs Stunden, aufgeschlossen und mit heißer Essigsäure gewaschen. Danach hat der Zellstoff die folgenden Kennzahlen:
 10 Ausbeute: 50,0%; Kappa-Zahl: 22,5; Reisslänge: 10150 m (Mahlgrad 30, Mahldauer 8 min); Berstfläche: 63,3 m²; Durchreissfestigkeit 65,2 cN; DP_w: 3420.
 (C-1) Die anschliessende Bleichbehandlung mit 2% Ozon nach Abschnitt C-1 von Beispiel 1 ergibt folgende Werte: Ausbeute: 45,8%; Kappa-Zahl: 4,2; Reisslänge: 9190 m; (Mahlgrad 26); Berstfläche: 53,2 m² Durchreissfestigkeit: 61,6 cN.
 (C-2) Der mit Ozon vorgebleichte Zellstoff wurde mit 1% H₂O₂ in 93%iger Essigsäure bei einer Konsistenz von 12% Zellstoff 6 Stunden bei 70 °C gebleicht. Ausbeute: 45,5%; Kappa-Zahl: unter 1,5; Weissgrad: 40% ISO; Reisslänge: 8930 m (Mahlgrad 27); Berstfläche: 57,1 m²; Durchreissfestigkeit: 58,8 cN.
 (C-3) Danach wurde nochmals mit 0,6% Ozon wie in Abschnitt C-1 von Beispiel 1 gebleicht. Ausbeute: 45,0%; Weissgrad: 62% ISO; Reisslänge: 9440 m (Mahlgrad 30); Berstfläche 56,6 m²; Durchreissfestigkeit: 56,3 cN.
- 20

Beispiel 3

- 25 50 g Zellstoff, erhalten nach Beispiel 2, werden 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/l Sauerstoff). Nach einer Einwirkungsdauer von 10 bis 40 min wird der Zellstoff mit Essigsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen.

30	Ozon (% bezogen auf Zellstoff)	1,0	1,9	2,7	3,3
	Kappa-Zahl	11,8	5,3	2,7	1,3
35	DP _w	3250	2990	2180	1660
	Papiereigenschaften				
	Mahlgrad ° SR	21	23	26	29
	Reisslänge, m	7060	7380	8250	8230
40	Berstfläche, m ²	51,2	55,0	56,3	57,5
	Durchreissfestigkeit, cN	76,8	77,6	69,8	67,3

Ansprüche

- 45 1. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus einem Cellulose enthaltenden Material durch Behandlung des Materials mit einer Aufschlussflüssigkeit, die einen überwiegenden Gewichtsanteil mindestens einer Wasser enthaltenden organischen Säure und mindestens eine Mineralsäure in einem Anteil von unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufschlussflüssigkeit, enthält, bei erhöhter Temperatur zur Gewinnung von aufgeschlossener Cellulosemasse, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgeschlossene Cellulosemasse in zerteiltem Zustand zur Extraktion von restlichen Lignin-Anteilen mit heißer, Wasser enthaltender C₁₋₃-Fettsäure oder Mischung solcher Säuren behandelt wird, bis eine Kappa-Zahl von weniger als 25 erreicht ist.
- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cellulose enthaltendes Material Nadel- oder Laubholz verwendet und bei einem aus Laubholz gewonnenen Material die Extraktion bis zum Erreichen einer Kappa-Zahl von weniger als 10 führt.
- 55 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als C₁₋₃-Fettsäure für die Aufschlussbehandlung und für die Extraktion Essigsäure oder eine überwiegend aus Essigsäure bestehende Mischung solcher Säuren verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Aufschlussbehandlung erhaltene Cellulosemasse vor der Extraktion mechanisch zerkleinert wird, vorzugsweise in Gegenwart von flüssigem Medium, insbesondere von C₁₋₃-Fettsäure.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Cellulosemasse vor oder nach der Extraktion einer Bleichbehandlung mit Ozon oder/und Peroxidverbindung unterzogen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosemasse bei der Bleichbehandlung in C₁₋₃-Fettsäure, vorzugsweise Essigsäure, verteilt ist und letztere bei Verwendung von Peroxidverbindung, insbesondere Wasserstoffperoxid, mindestens teilweise durch einen Ester von Essigsäure und einem C₁₋₆-Alkanol, z.B. Butylacetat, ersetzt werden kann.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁₋₃-Fettsäure bzw. Essigsäure weniger als 50 Gew.% Wasser, vorzugsweise weniger als 25 Gew.% und insbesondere 1 bis 10 Gew.% Wasser, enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichbehandlung in mehreren Schritten mit jeweils gleichem oder unterschiedlichem Bleichmittel durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichbehandlung mit Ozon in Gasphase enthaltend 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 3%, Ozon durchgeführt und die aufgeschlossene Cellulosemasse in einem flüssigen Medium, vorzugsweise C₁₋₃-Fettsäure, insbesondere Essigsäure, in einer Konzentration von 1 bis 95%, vorzugsweise 55 bis 75%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Behandlungsmediums, der Bleichbehandlung unterzogen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichbehandlung mit Peroxid bei erhöhten Temperaturen zwischen 50 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 80 °C, und die Bleichbehandlung mit Ozon bei Temperaturen unter 50 °C, vorzugsweise zwischen 15 und 25 °C, durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete C₁₋₃-Fettsäure oder -Mischung durch Extraktion oder durch azeotrope Destillation in Gegenwart eines Schleppmittels für Wasser, z.B. Toluol oder ein Ester von Essigsäure und einem C₁₋₆-Alkanol, beispielsweise Butylacetat, wiedergewonnen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Extraktion verwendete C₁₋₃-Fettsäure mit der Mineralsäure versetzt und anschliessend als Aufschlussflüssigkeit verwendet wird.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0035

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-2 601 408 (M.E. MARTIN et al.) * Insgesamt * ---	1-3,7,8	D 21 C 3/04 D 21 C 3/26 D 21 C 9/153 D 21 C 9/16 D 21 C 11/00
X	US-A-3 553 076 (G.G. DE HAAS et al.) * Insgesamt * ---	1-4,7	
X	PAPIER, Band 40, Nr. 8, August 1986, Seite L37, linke Spalte, letzter Absatz und rechte Spalte, Absatz 1, Darmstadt, DE; R.A. YOUNG et al.: "Holzaufschluss mit organischen Säuren. Teil II. Aufschluss von Espenholz", & HOLZFORSCHUNG 40 (1986), Nr. 2, 99-108 * Das ganze Referat * ---	1-3,7	
X	EP-A-0 211 558 (BIODYNE CHEMICALS) * Figuren 2,3; Spalte 2, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 52; Spalte 5, Zeile 35 - Spalte 10, Zeile 33; Beispiele I-IV * ---	1-3,5,7 ,11	
A	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 * ---	5-7,9 -/-	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) D 21 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21-09-1988	NESTBY K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0035

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPIER 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 * ---	5-7,9	
A	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPIER 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 * ---	5-7,9	
A	US-A-4 372 812 (R.B. PHILLIPS et al.) * Insgesamt * ---	5,8-10	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 038 317 (VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE) * Ansprüche 1-8 * ---	11	
D,A	DE-A-3 445 132 (H.H. NIMZ) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21-09-1988	NESTBY K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		