



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 417 411 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90112190.5

51 Int. Cl.⁵: **D21C 9/10, D21C 9/153**

22 Anmeldetag: 27.06.90

30 Priorität: 18.07.89 DE 3923728

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.91 Patentblatt 91/12

72 Erfinder: **Süss, Hans Ulrich, Dr.**
Schulstrasse 24
W-6467 Hasselroth(DE)
Erfinder: **Eul, Wilfried, Dr.**
85 Abbey Court
Ramsey N.J. 07446(US)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE DK ES FR LI SE

54 **Verfahren zur Stabilisierung der Viskosität von Zellstoffen.**

57 Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man durch den Zusatz von Formamidinsulfinsäure im Anschluß an eine Ozon- bzw. Ozon-/Sauerstoffbehandlung Viskosität und Festigkeit von Zellstoffen auf dem Niveau stabilisiert, das man unter Einsatz konventioneller, chlorhaltiger Bleichverfahren erreicht.

EP 0 417 411 A1

Zur Intensivierung der Delignifizierung ist die Kombination des Einsatzes von Sauerstoff und Ozon notwendig. Da Ozon ein sehr reaktives und gleichzeitig unselektives Bleichmittel darstellt, sind bereits bei geringen Ozon-Einsatzmengen Nebenreaktionen, wie die Oxidation der Cellulose, nicht zu vermeiden.

Die dabei entstehenden Carbonylgruppen erhöhen die Empfindlichkeit der Zellulose gegen den alkalischen Abbau.

Dieser führt bei der der Ozonbehandlung, die im sauren stattfindet, folgenden alkalischen Extraktion zu einer Aufspaltung der Zelluloseketten und damit im Vergleich zu den unter Chloreinsatz gebleichten Stoffen zu einem Rückgang der Viskosität und der Festigkeiten der Zellulose.

O. Kordsachia und R. Patt beschreiben in der Zeitschrift Holzforschung 42 (1988) 203-209, daß man durch den Zusatz von Natriumborhydrid das durch die Ozonbehandlung verursachte Absinken des durchschnittlichen Polymerisationswertes zumindest teilweise rückgängig machen kann.

Dies gelingt jedoch nur bei niedrigen Ozondosierungen (0,5 %) und bescheidenen Weißgehalten (86(ISO)).

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, bei dem man im Vergleich zu den unter Chloreinsatz gebleichten Stoffen bei niedrigen Ozondosierungen praktisch kein Absinken der Viskositäten und auch bei höheren Konzentrationen ein nur geringfügiges Nachlassen in Kauf nehmen muß und Zellstoffe mit einem Weißgehalt von etwa 90 (ISO) erhält.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung der Viskosität von Zellstoff im Anschluß an eine Ozon- bzw. Ozon-/Sauerstoffbehandlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Zellstoff bei einem pH-Wert von 8 bis 12 mit 0,05 bis 1 Gew.-% Formamidinsulfinsäure, bezogen auf atro Zellstoff, bei 40 bis 90 °C, bevorzugt 50 bis 80 °C, behandelt.

Als Zellstoff sind für dieses Verfahren geeignet alkalisch und sauer erzeugte Sulfitzellstoffe sowie Kraftzellstoff jeweils auf Nadel- und Laubholzbasis.

Die Ozon- bzw. Ozon-/Sauerstoffbehandlung erfolgt nach dem Stand der Technik im sauren Medium im allgemeinen bei einer Ozon-Konzentration von 0,1 bis 4 %, bezogen auf absolut trockenen Zellstoff. Die Formamidinsulfinsäure wird ohne zusätzlichen apparativen Aufwand in der sich daran anschließenden alkalischen Extraktionsstufe eingesetzt.

Dabei liegt die Stoffichte der Pulpe zwischen 5 und 10 %, bevorzugt 8 und 12 %,.

Die normale Verweilzeit in dieser Stufe reicht im allgemeinen aus, um die Stabilisierung der Viskosität zu erreichen.

Weitere Bleichschritte können sich dann anschließen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, in einer chlorfreien Bleiche Zellstoffe zu erhalten, die sich in Weißgehalt, Viskosität und Festigkeit praktisch nicht von den mit den konventionellen, d. h. unter Verwendung von Chlor arbeitenden Verfahren erhaltenen unterscheiden.

Selbst bei hohen Ozon-Dosierungen (~ 3 %) sind die Unterschiede äußerst gering.

Beispiele

(Die Prozentangaben sind auf atro Zellstoff bezogen)

1. Fichtensulfit-Papierzellstoff (Kappa 18,0)

a) konventionelle Bleiche nach C-E-D-H Chemikalieneinsatz:				
		Stoffdichte	Zeit	Temp.
C	4 % Cl ₂	3 %	1 h	25 °C
E	2 % NaOH	10 %	1,5 h	70 °C
D	1 % ClO ₂ (Aktivchlor)	10 %	3 h	70 °C
H	1 % NaOCl	10 %	3 h	40 °C

Resultat:

Weißge 90.7 (ISO)

Viskosität 12.2 mPa s

b) chlorfreie Bleiche nach EOP-Z-E-P
Chemikalieneinsatz:

		<u>Stoffdichte</u>	<u>Zeit</u>	<u>Temp.</u>
5	EOP 1,8 % NaOH			
	0,75 % H ₂ O ₂			
	1,0 % O ₂	10 %	1 h	70 °C
10	Z 1,0 % O ₃	25 %	0,25 h	30 °C
	E 1,0 % NaOH	10 %	1 h	50 °C
	P 1,0 % H ₂ O ₂			
15	0,7 % NaOH	10 %	3 h	75 °C

20 Resultat:
Weiße 90.3 (ISO)
Viskosität 8,2 mPa s

c) chlorfreie Bleiche nach EOP-Z-E (FAS)-P
Chemikalieneinsatz:

		<u>Stoffdichte</u>	<u>Zeit</u>	<u>Temp.</u>
25	EOP			
	Z wie b)			
	E (FAS) 1 % NaOH	10 %	1 h	50 °C
30	0,5 % FAS			
	P wie b)			

35 Resultat: Weiße 90.5 (ISO), Viskosität: 12.3 mPa s
2. Nadelholz-Kraftzellstoff (Kappa 33.2)

a) konventionell: CD-E-D-E-D					
		<u>Stoffdichte</u>	<u>Zeit</u>	<u>Temp.</u>	
40	CD	7 % Cl ₂ / 0,7 % ClO ₂	3 %	1 h	25 °C
	E	2,8 % NaOH	10 %	1,5 h	60 °C
	D	3 % O ₃	10 %	3 h	65 °C
45	E	1 % NaOH	10 %	1 h	65 °C
	D	1 % ClO ₂	10 %	3 h	70 °C

50 Resultat:
Weiße 90.7 (ISO)
Viskosität 20.2 mPa s
Festigkeit bei 20 SR: Reißlänge 8.8 km
Durchreißwiderstand 9.3 mN m²/g

55

5

b) chlorfreie Bleiche nach O-Z-E-P				
		Stoffdichte	Zeit	Temp.
0.5 MPaO ₂				
O	5 % NaOH, 0,3 % MgSO ₄	10 %	1,5 h	110 °C
Z	3 % O ₃	33 %	25 min	30 °C
E	1 % NaOH	10 %	1,5 h	60 °C
P	2 % H ₂ O ₂ , 0,8 % NaOH 0,2 % MgSO ₄ , 1 % Wasserglas	20 %	2 h	75 °C

10

Resultat:

Weißer 89.8 (ISO)

15

Viskosität 12.1 mPa s

Festigkeit bei 20 SR: Reißlänge 6.8 km

Durchreißwiderstand 7.6 mN m²/g

20

c) chlorfreie Bleiche mit FAS in der E-Stufe

E-Stufe mit 0,4 % Formamidinsulfinsäure

Resultat:

Weißer 90.1 (ISO)

25

Viskosität 18.7 mPa s

Festigkeit bei 20 SR: Reißlänge 8.8 km

Durchreißwiderstand 9.2 mN m²/g

30

3. Buchensulfit-Zellstoff (Kappa 14.2)

35

a) konventionelle Bleiche nach C-E-H-D				
		Stoffdichte	Zeit	Temp.
C	4,1 % Cl ₂	3 %	1 h	20 °C
E	1,8 % NaOH	10 %	1,5 h	65 °C
H	1,5 % Na	10 %	2 h	40 °C
D	0,7 % ClO ₂	10 %	3 h	65 °C

40

Resultat:

Weißer 89.1 (ISO)

45

Festigkeit bei 25 SR: Reißlänge 5.4 km

Weiterreißarbeit 132 mNm/m

Viskosität: 12,1 mPa s; Kappa: 0,8

50

b) chlorfreie Bleiche nach Z-E-P				
		Stoffdichte	Zeit	Temp.
Z	1,5 % O ₃	35 %	20 min	20 °C
E	1,8 % NaOH	10 %	1,5 h	60 °C
P	1,5 % H ₂ O ₂ , 1,1 % NaOH	10 %	2 h	65 °C

55

Resultat:

EP 0 417 411 A1

Weiß 88.2 (ISO)

Festigkeit bei 25 SR: Reißlänge 4,7 km Weiterreißarbeit 98 mNm/m

Viskosität: 7,8 mPa s; Kappa: 1,1

5

c) mit FAS in der Extraktionsstufe		
Z	wie bei b)	zusätzlich 0,5 % Formamidin- sulfinsäure
E	wie bei b)	
P	wie bei b)	

10

Resultat: Weiß 88.7 (ISO)

15 Festigkeit bei 25 SR: Reißlänge 5.3 km

Weiterreißbarkeit 130 mNm/m

Viskosität: 11,2 mPa s

Kappa-Wert: 1,1

20

Ansprüche

Verfahren zur Stabilisierung der Viskosität von Zellstoffen im Anschluß an eine Ozon- bzw. Ozon-
/Sauerstoffbehandlung,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man den Zellstoff bei einem pH-Wert von 8 bis 12 mit 0,05 bis 1 Gew.-%
Formamidinsulfinsäure, bezogen auf atro Zellstoff, bei 40 bis 90 ° C behandelt.

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.5)
Y	US-A-4 244 780 (NALCO CHEMICAL CO.) * Spalte 1, Zeilen 9-17; Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 23; Beispiele; Anspruch * - - -	1	D 21 C 9/10 D 21 C 9/153
Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 48, Nr. 7, Januar 1978, Seite 738, Zusammenfassung Nr. 7241; H. KAMISHIMA et al.: "Effect of cellulose protectors on ozone bleaching of kraft pulp", & JAPAN TAPPI 31, no. 9: 664-672 (Sept. 1977) - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		16 Oktober 90	
Prüfer			
BERNARDO NORIEGA F.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund		-----	
O: nichtschriftliche Offenbarung		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			