



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 442 425 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91101890.1**

51 Int. Cl.⁵: **D21C 9/10, D21C 9/16**

22 Anmeldetag: **11.02.91**

30 Priorität: **13.02.90 DE 4004364**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

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

71 Anmelder: **SKW Trostberg Aktiengesellschaft**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach
1150/1160
W-8223 Trostberg(DE)

72 Erfinder: **Sturm, Werner, Dr.**
Wiesenstrasse 3
W-8261 Kirchweidach(DE)

74 Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber Dr. H. Liska, Dr. J.
Prechtel Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
W-8000 München 86(DE)

54 **Verfahren zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von Zellstoff.**

57 Zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von Zellstoff, der mit Sauerstoff und Peroxid bzw. Sauerstoff und Ozon vorbehandelt wurde, führt man zwei Behandlungsstufen mit Peroxid durch, das durch Cyanamid und/oder Cyanamidsalze aktiviert wurde. Auf diese Weise lassen sich mit geringem technischen Aufwand und ohne Zuhilfenahme von chlorhaltigen Behandlungsmitteln Zellstoffe mit hohen Weißgraden herstellen.

EP 0 442 425 A1

VERFAHREN ZUR CHLORFREIEN BLEICHE UND DELIGNIFIZIERUNG VON ZELLSTOFF

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von Zellstoff, der bereits mit Sauerstoff und Peroxid bzw. Sauerstoff und Ozon vorgebleicht wurde.

Zur Herstellung weißestabiler und/oder hochfester Papiererzeugnisse wird weitgehend ligninfreier Zellstoff benötigt. Zu diesem Zweck wird der Zellstoff, der aus pflanzlichen Rohstoffen wie Holz, Schilf, Stroh, Bagasse o.ä. durch einen chemischen Aufschluß (Sulfat- oder Sulfitaufschluß) gewonnen wird, einer delignifizierenden Bleiche unterworfen.

Bei diesen üblicherweise mehrstufigen Bleichverfahren wurden früher im wesentlichen elementares Chlor (C) und Hypochlorit (H) als Behandlungsmittel verwendet, wobei beispielsweise für Sulfitzellstoff folgende Bleichsequenz gängig war:

(C) - (E) - (H) - (H)

(C) = Chlorbleiche, (E) = Extraktion der Chlorlignine mit wäßriger Natronlauge, (H) = Hypochloritbehandlung.

Zur Verringerung des umweltbelastenden Einsatzes von elementarem Chlor wurde die Extraktionsstufe zunehmend mit Peroxid durchgeführt, wobei eine deutliche Reduzierung des Chloreinsatzes erreicht werden konnte.

Um völlig auf elementares Chlor verzichten zu können, wurde in den letzten Jahren die Chlorstufe durch eine Sauerstoffstufe (EO) bzw. durch eine mit Sauerstoff und Peroxid unterstützte Extraktionsstufe (EOP) ersetzt. Mit Hilfe dieser Bleichstufen sind jedoch nur halbgebleichte Zellstoffe erhältlich, die einen Weißgrad von 75 bis 80 % aufweisen. Dreiviertelgebleichte Zellstoffe mit Weißgraden von 80 bis 87 % sind zwar ohne Verwendung von elementarem Chlor möglich, doch muß man stattdessen auf eine Behandlungsstufe mit Hypochlorit (H) oder Chlordioxid (D) zurückgreifen, wobei dann folgende Sequenzen üblich sind:

EOP - D - EP

EOP - H - EP

EOP = Extraktion mit Sauerstoff/Peroxid

EP = Extraktion mit Peroxid

D = Behandlung mit Chlordioxid

H = Behandlung mit Hypochlorit.

Dasselbe trifft auch bei vollgebleichten Zellstoffen mit Weißgraden von 88 bis 90 % zu, die beispielsweise mit folgender Bleichsequenz zugänglich sind:

EOP - D - EP - D - EP

Sowohl der Einsatz von Hypochlorit als auch von

Chlordioxid stellen jedoch nach wie vor eine Belastung für das Abwasser und die Abluft dar.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von mit Sauerstoff und Peroxid bzw. Sauerstoff und Ozon vorgebleichtem Zellstoff zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern mit geringem technischen Aufwand und ohne Zuhilfenahme von chlorhaltigen Behandlungsmitteln die Herstellung von Zellstoffen mit hohen Weißgraden ermöglicht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den vorgebleichten Zellstoff einer zweimaligen Behandlung mit Peroxid unterwirft, welches mit Cyanamid und/oder Cyanamidsalzen aktiviert wurde.

Die Aktivierung von Peroxid mittels Cyanamidderivaten ist zwar beispielsweise aus der DE-OS 35 44 398 bekannt, doch wird gemäß diesem Verfahren im wesentlichen ungebleichter Zellstoff als Ausgangsprodukt verwendet. Schließlich war auch aus eigenen Versuchen bekannt, daß die Wirkung dieser Aktivatoren bei mit Chlor oder Hypochlorit vorgebleichten Zellstoffen sowie bei relativ hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten sehr schnell nachließ. Deshalb war es völlig überraschend, daß bei mit Sauerstoff und Peroxid vorgebleichtem Zellstoff die Wirkung der Cyanamidderivate auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen so gut war, daß auf diese Weise sehr gute Weißgrade erzielt werden konnten.

Beim Verfahren der Erfindung wird als Ausgangsstoff vorgebleichter Zellstoff eingesetzt, der durch eine übliche Extraktionsstufe mit Sauerstoff und Peroxid bzw. Sauerstoff und Ozon vorbehandelt wurde und je nach Zellstoffart recht unterschiedliche Weißgrade aufweist. Während beispielsweise auf diese Weise vorgebleichte Fichtenzellstoffe Weißgrade von 65 % bis 75 % besitzen, liegen die entsprechenden Weißgrade von Buchenzellstoff schon teilweise über 80 %. Die Kappawerte für den Delignifizierungsgrad liegen normalerweise zwischen 2 und 10, insbesondere zwischen 3 und 8.

Die beiden erfindungsgemäßen Behandlungsstufen umfassen die Bleiche und Delignifizierung von Peroxid mit Cyanamid bzw. Cyanamidsalzen, welche vorzugsweise in Form der alkalisch reagierenden Salze wie z.B. Natriumhydrogencyanamid, Calciumcyanamid oder Magnesiumcyanamid eingesetzt werden. Die Mengen an Peroxid bzw. Cyanamidderivaten differieren in den beiden Behandlungsstufen nur wenig. Als Peroxid können alle wasserlöslichen bleichaktiven Peroxiverbindungen

verwendet werden. Bevorzugt sind Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid.

Während in der ersten Stufe der Cyanamidgehalt vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,07 bis 0,33 Gew.-% beträgt, wird in der zweiten Stufe vorzugsweise bei einem Cyanamidgehalt von 0,01 bis 0,7 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,23 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs gearbeitet.

Der Peroxidgehalt kann während der ersten Behandlungsstufe vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-% und während der zweiten Behandlungsstufe zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs variiert werden.

Die übrigen Verfahrensbedingungen sind für beide Behandlungsstufen weitgehend identisch. Der pH-Wert wird, wie bei Peroxidbleichen üblich, jeweils alkalisch gestellt und kann in der Regel von 9 bis 12 betragen. Die pH-Werteinstellung erfolgt mit den bekannten alkalisch reagierenden Substanzen, wobei Natriumhydroxid aus Gründen der besseren Löslichkeit bevorzugt ist. Normalerweise reichen hierzu 0,3 bis 1,5 Gew.-% Natriumhydroxid, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, aus, um den jeweils gewünschten pH-Wert einzustellen.

Die Feststoffdichten können bei beiden Behandlungsstufen in weiten Grenzen variiert werden, wobei Feststoffdichten von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere solche von 7 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt werden.

Die erfindungsgemäßen Behandlungsstufen werden je nach Art des Zellstoffs und gewünschtem Weißgrad vorzugsweise bei Temperaturen von 30° bis 95° C, besonders bevorzugt von 55° bis 80° C durchgeführt, wobei üblicherweise Behandlungszeiten von 1 bis 8 Stunden erforderlich sind, um die gewünschten Weißgrade zu erreichen. Durch den Zusatz von Cyanamid und/oder Cyanamidsalzen ist jedoch generell möglich, im Vergleich zur Peroxidbehandlung ohne diesen Aktivator die Reaktionszeit zu verkürzen und/oder die Temperatur zu senken, falls dies aus irgendwelchen Gründen gewünscht wird.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können somit in technisch einfacher Weise und ohne Zuhilfenahme von chlorhaltigen Chemikalien dreiviertel- oder vollgebleichte Zellstoffe hergestellt werden, die Weißgrade von > 80 % aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

Alle Bleichstufen wurden in Polyethylenbeuteln durchgeführt.

Bestimmungen

- Weißgrad: Vom gewaschenen Zellstoff wurden am Blattbildner (nach Rapid Köthen) normgerechte Weißblätter gebildet und mit einem Meßgerät der Marke Elrepho 2000 (Datacolor) der Weißgehalt in % nach der Iso-Norm 2470 ermittelt.
- Kappazahl: Die Bestimmung dieser Kenngröße, welche ein Maß für den Ligningehalt im Zellstoff ist, erfolgte nach IsoNorm 302.
- Bleichsequenzen: wurden folgendermaßen abgekürzt:

EOP: mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid unterstützte Extraktion

EP: mit Wasserstoffperoxid unterstützte Extraktion (Peroxidbleichstufe)

Beispiel 1 (Vergleich)

1. Behandlungsstufe

In 175,82 g Fichten-Magnesiumbisulfit-Zellstoff (40 g otro) nach EOP-Vorbehandlung mit 73,6 % Weiße und Kappa 4,8 wurden 224,18 g einer wäßrigen Lösung, die 3,60 g NaOH (10 %ig) und 0,69 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) enthielt, intensiv eingeknetet. Zum Ausreagieren wurde die 10 %ige Zellstoffaufschlämmung in ein etwa 74° C warmes Wasserbad gegeben. Nach 120 Minuten Bleichdauer wurde die Suspension mit Brauchwasser verdünnt, auf pH 6,0 eingestellt, abgesaugt und nachgewaschen. Weißgrad 79,4.

2. Behandlungsstufe

Der so vorbehandelte Zellstoff wurde einer weiteren Peroxidbehandlung unterworfen.

Stoffmenge:

140,85 g

Bleichlösung:

259,12 g mit 2,00 g NaOH (10 %ig) und 0,34 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

74° C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

81,1 %

Beispiel 2

1. Behandlungsstufe

In 175,82 g Fichten-Magnesiumbisulfit-Zellstoff (40 g otro) nach EOP-Vorbehandlung mit 73,6 % Weiße und Kappa 4,8 wurden 88,44 g einer wäßrigen Lösung, die 0,80 g einer 10 %igen Cyanamid-

Lösung enthielt, eingearbeitet. Nach 2 bis 5 Minuten wurden weitere 134,74 g einer wäßrigen Lösung, die 3,60 g NaOH (10 %ig) und 0,69 g Wasserstoffperoxid (35 %ig) enthielt, zugegeben und ebenfalls intensiv eingeknetet. Zum Ausreagieren wurde die 10 %ige Zellstoffsuspension in ein etwa 74 °C warmes Wasserbad gegeben. Nach 120 Minuten Bleichdauer wurde die Suspension mit Brauchwasser verdünnt, auf pH 6,0 eingestellt, abgesaugt und nachgewaschen. Weißgrad 82,2.

2. Behandlungsstufe

Der so vorbehandelte Zellstoff wurde einer weiteren Peroxidbehandlung unterworfen.

Stoffmenge:

140,85 g

Wäßrige Cyanamidlösung:

102,96 g mit 0,40 g Cyanamid (10 %ig)

Bleichlösung:

156,19 g mit 2,00 g NaOH (10 %ig) und 0,34 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

74 °C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

85,5 %

Beispiel 3 (Vergleich)

Buchen-Magnesiumbisulfit-Zellstoff wurde nach einer EOP-Vorbehandlung mit 82,6 % Weiße analog Beispiel 1 unter folgenden Bedingungen weiterbehandelt:

1. Behandlungsstufe

Stoffmenge:

357,14 g (100 g otro)

Bleichlösung:

642,86 g mit 5,00 g NaOH (10 %ig) und 1,00 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

55 °C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

86,0 %

2. Behandlungsstufe

Stoffmenge:

178,59 g (50 g otro)

Bleichlösung:

321,43 g mit 2,50 g NaOH (10 %ig) und 0,50 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

55 °C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

86,7 %

Beispiel 4

Buchen-Magnesiumbisulfit-Zellstoff entsprechend Beispiel 3 mit 82,6 % Weiße wurde analog Beispiel 2 unter folgenden Bedingungen nachbehandelt:

1. Behandlungsstufe

Stoffmenge:

357,14 g (100 g otro)

Wäßrige Cyanamidlösung:

255,46 g mit 1,20 g Cyanamid (10 %ig)

Bleichlösung:

387,39 g mit 5,00 g NaOH (10 %ig) und 1,00 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

55 °C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

88,3 %

2. Behandlungsstufe

Stoffmenge:

178,57 g (100 g otro)

Wäßrige Cyanamidlösung:

127,73 g mit 0,60 g Cyanamid (10 %ig)

Bleichlösung:

193,70 g mit 2,50 g NaOH (10 %ig) und 0,50 g Wasserstoffperoxid (35 %ig)

Bleichtemperatur:

55 °C

Bleichdauer:

120 Minuten

Weißgrad:

89,5 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von mit Sauerstoff und Peroxid bzw. Sauerstoff und Ozon vorgebleichtem Zellstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den vorgebleichten Zellstoff zweimal mit durch Cyanamid und/oder Cyanamidsalzen aktiviertem Peroxid behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in der ersten Behandlungsstufe 0,05

bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,07 bis 0,33 Gew.-% Cyanamid und/oder Cyanamidsalz, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, zusetzt.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man in der ersten Behandlungsstufe den Peroxidgehalt auf 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, einstellt. 10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man in der zweiten Behandlungsstufe 0,01 bis 0,7 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,23 Gew.-% Cyanamid oder/und Cyanamidsalz, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, zusetzt. 15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Peroxidgehalt in der zweiten Behandlungsstufe zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs, einstellt. 20

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den pH-Wert bei beiden Behandlungsstufen auf 9 bis 12 einstellt. 25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß man in beiden Behandlungsstufen Feststoffdichten von 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-% einstellt. 30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man beide Behandlungsstufen bei einer Temperatur von 30 bis 95 °C, vorzugsweise 55 bis 80 °C, durchführt. 35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Behandlungsdauer pro Stufe 1 bis 8 Stunden beträgt. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 1890

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	Wochenblatt für Papierfabrikation, Band 118, Nr. 10, Oktober 1990, Seite 423-424; Sturm,W.: "Hochweisse Sulfitzellstoffe durch absolut chlorfreie Bleiche-Aktivierung von Peroxid durch Nitrilamin." * Seite 423 * -- --	1-5,7-9	D 21 C 9/10 D 21 C 9/16
D,A	EP-A-0 226 114 (SKW TROSTBERG AG) * Ansprüche 1-6 * -- -- -- --	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		30 Mai 91	
		Prüfer	
		BERNARDO NORIEGA F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		-----	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			