



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**30.03.94 Patentblatt 94/13**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **D21C 9/10, D21C 9/16**

(21) Anmeldenummer : **91101890.1**

(22) Anmeldetag : **11.02.91**

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

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(30) Priorität : **13.02.90 DE 4004364**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**21.08.91 Patentblatt 91/34**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :  
**30.03.94 Patentblatt 94/13**

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

(56) Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 226 114**

(56) Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 325 731**  
**Wochenblatt für Papierfabrikation, Band 118, Nr. 10, Oktober 1990, Seiten 423-424;**  
**Sturm,W.:"Hochweisse Sulfitzellstoffe durch absolut chlorfreie Bleiche-Aktivierung von Peroxid durch Nitrilamin"**

(73) Patentinhaber : **SKW Trostberg**  
**Aktiengesellschaft**  
**Dr.-Albert-Frank-Strasse 32**  
**D-83308 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, Dr. B. Böhm Postfach 86 08 20**  
**D-81635 München (DE)**

**EP 0 442 425 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

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.

5 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. In der EP-A-0 325 731 wird ein Verfahren zur chlorfreien Bleiche und Delignifizierung von Kraftzellstoff beschrieben, bei dem man den Kraftzellstoff sauer wäscht, dann mit Sauerstoff und anschließend mit Peroxid behandelt. 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

30 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-A- 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.

50 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. Cyanamiderivaten differieren in den beiden Behandlungsstufen nur wenig. Als Peroxid können alle wasserlöslichen bleichaktiven Peroxiverbindungen verwendet werden. Bevorzugt sind Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid.

5 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.

10 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 15 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.

20 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 25 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.

30

### **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.
- 40 - Kappazahl: Die Bestimmung dieser Kenngröße, welche ein Maß für den Ligningehalt im Zellstoff ist, erfolgte nach Iso-Norm 302.
- Bleichsequenzen:  
wurden folgendermaßen abgekürzt:  
EOP: mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid unterstützte Extraktion  
45 EP: mit Wasserstoffperoxid unterstützte Extraktion (Peroxidbleichstufe)

### **Beispiel 1** (Vergleich)

#### **1. Behandlungsstufe**

50

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 55 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
5	Bleichdauer:	120 Minuten
	Weißgrad:	81,1 %

## **Beispiel 2**

### 10 **1. Behandlungsstufe**

15 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 Aus-

reagieren 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.

### 20 **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)
25	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 %

### 30 **Beispiel 3 (Vergleich)**

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

### 35 **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
40	Bleichdauer:	120 Minuten
	Weißgrad:	86,0 %

### **2. Behandlungsstufe**

45	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 %

50

## **Beispiel 4**

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

55

### **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
5	Weißgrad:	88,3 %

## 2. Behandlungsstufe

	Stoffmenge:	178,57 g (100 g otro)
10	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
15	Weißgrad:	89,5 %

## Patentansprüche

- 20 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.
- 25 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.
- 30 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.
- 35 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.
- 40 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.
- 45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man den pH-Wert bei beiden Behandlungsstufen auf 9 bis 12 einstellt.
- 50 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.
- 55 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.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Behandlungsdauer pro Stufe 1 bis 8 Stunden beträgt.

## 5 Claims

1. Process for the chlorine-free bleaching and delignification of cellulose pre-bleached with oxygen and peroxide or oxygen and ozone, characterised in that one treats the pre-bleached cellulose twice with peroxide activated by cyanamide and/or cyanamide salts.
- 10 2. Process according to claim 1, characterised in that, in the first treatment step, one adds 0.05 to 1.0 wt.%, especially 0.07 to 0.33 wt.% of cyanamide and/or cyanamide salt, referred to the dry weight of the cellulose.
- 15 3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that, in the first treatment step, one adjusts the peroxide content to 0.1 to 3.0 wt.%, referred to the dry weight of the cellulose.
- 20 4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that, in the second treatment step, one adds 0.01 to 0.7 wt.%, especially 0.03 to 0.23 wt.% of cyanamide and/or cyanamide salt, referred to the dry weight of the cellulose.
- 25 5. Process according to one of claims 1 to 4, characterised in that, in the second treatment step, one adjusts the peroxide to between 0.1 to 2.0 wt.%, referred to the dry weight of the cellulose.
6. Process according to one of claims 1 to 5, characterised in that one adjusts the pH value in both treatment steps to 9 to 12.
7. Process according to one of claims 1 to 6, characterised in that, in both treatment steps, one adjusts solids material density of 5 to 30 wt.%, especially 7 to 20 wt.%.
- 30 8. Process according to one of claims 1 to 7, characterised in that one carries out both treatment steps at a temperature of 30 to 95°C, preferably of 55 to 80°C.
9. Process according to one of claims 1 to 8, characterised in that the treatment period per step amounts to 1 to 8 hours.

35

## Revendications

- 40 1. Procédé de blanchiment et de délignification sans chlore de pâte de cellulose ayant subi un blanchiment préalable avec de l'oxygène et un peroxyde ou avec de l'oxygène et de l'ozone, caractérisé en ce que l'on traite deux fois la pâte de cellulose préblanchie avec du peroxyde activé par du cyanamide et/ou des sels de cyanamide.
- 45 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute dans la première étape de traitement 0,05 à 1,0 % en masse, en particulier 0,07 à 0,33 % en masse de cyanamide et/ou de sel de cyanamide, par rapport à la masse sèche de la pâte de cellulose.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la première étape de traitement, on ajuste la teneur en peroxyde à 0,1 à 3,0 % en masse par rapport à la masse sèche de la pâte de cellulose.
- 50 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans la seconde étape de traitement, on ajoute 0,01 à 0,7 % en masse, en particulier 0,03 à 0,23 % en masse de cyanamide et/ou de sel de cyanamide, par rapport à la masse sèche de la pâte de cellulose.
- 55 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans la seconde étape de traitement, on ajuste la teneur en peroxyde à 0,1 à 2,0 % en masse par rapport à la masse sèche de la pâte de cellulose.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on ajuste le pH à une valeur de 9 à 12 dans les deux étapes de traitement.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajuste dans les deux étapes de traitement les densités en matières solides à une valeur de 5 à 30 % en masse, en particulier de 7 à 20 % en masse.

5

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on effectue les deux étapes de traitement à une température de 30 à 95°C, de préférence de 55 à 80°C.

10

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la durée du traitement est de 1 à 8 heure par étape.

15

20

25

30

35

40

45

50

55