

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 543 175 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92118163.2**

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

22 Anmeldetag: **23.10.92**

30 Priorität: **19.11.91 DE 4138006**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.93 Patentblatt 93/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES PT SE

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

72 Erfinder: **Jakob, Harald, Dr.**
Hauptstrasse 78
W-6467 Hasselroth 1(DE)
Erfinder: **Süss, Hans Ulrich, Dr.**
Schulstrasse 54
W-6467 Hasselroth 3(DE)
Erfinder: **Nimmerfroh, Norbert, Dr.**
Birkenhainer Strasse 15
W-6454 Linsengericht(DE)
Erfinder: **Klenk, Herbert, Dr.**
Gleiwitzer Strasse 21
W-6450 Hanau 9(DE)

54 **Verfahren zur Verbesserung des Weissgehaltes bei der Peroxidbleiche von Zellstoffen durch den Zusatz von Cyanaten.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Weißgehaltes von chlorfrei vorgebleichten Zellstoffen, bei dem man in einer weiteren Bleichstufe mit Wasserstoffperoxid ein Alkalicyanat zusetzt.

EP 0 543 175 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Weißgehaltes bei der Peroxidbleiche von Zellstoffen durch den Zusatz von Cyanaten.

Der Verzicht auf den Einsatz chlorhaltiger Bleichmittel hat bei der Bleiche von Zellstoffen zu einem veränderten Weißgehaltsniveau geführt. Lagen die Weißgehalte früher bei 88 bis 90 % ISO, so werden heute bei der Bleiche unter ausschließlicher Verwendung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid bei Nadelholz – Zellstoffen üblicherweise nur 83 bis 85 % ISO bzw. bei Laubholz – Zellstoffen 85 bis 87 % ISO erreicht. Diesen geringeren Weißgehalt kann man teilweise tolerieren, da die mit Wasserstoffperoxid gebleichten Zellstoffe eine deutlich geringere Vergilbungstendenz bei der thermischen Alterung aufweisen. Grundsätzlich wäre es aber dennoch wünschenswert, auch mit chlorfreien Bleichverfahren das Weißgehaltsniveau der Chlorbleiche zu erreichen. Bei der ausschließlichen Verwendung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid zur Delignifizierung und Bleiche stellen die oben genannten Grenzwerte jedoch das ökonomisch vernünftige Endniveau dar. Zuverlässig sind auch mit extrem hohem Wasserstoffperoxid – Einsatz höhere Weißgrade nicht zugänglich. Lediglich der Einsatz von zusätzlichen Bleichmitteln, wie beispielsweise Ozon würde es gestatten, höhere Endweißgrade zu erzielen. Diese zusätzliche Investition in eine weitere Bleichstufe, beispielsweise in einer Bleichsequenz EOP – Z – P ließe sich umgehen, wenn es gelänge, auf anderem Wege das Ergebnis der Peroxidbleiche zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung des Weißgehaltes von mit Sauerstoff, Peroxid (Wasserstoffperoxid) und/oder Ozon vordelignifiziertem und vorgebleichtem Zellstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer weiteren Bleichstufe mit Wasserstoffperoxid ein Alkalicyanat zusetzt.

Vorgebleicht bzw. vordelignifiziert bedeutet, daß der Zellstoff zuvor bereits allgemein bekannte Bleichsequenzen und Extraktionsstufen unter Verwendung von Sauerstoff, Peroxid und/oder Ozon oder deren Kombinationen durchlaufen hat.

Der Kappawert der zu bleichenden Zellstoffe liegt zwischen 2 und 15, insbesondere 2 und 10, ihr Weißgehalt im allgemeinen zwischen 60 und 75 % ISO (bei Buchenzellstoff) und 40.. bis 50 % ISO (bei Fichtenzellstoff, Kraftzellstoff).

Die Verfahrensbedingungen für die erfindungsgemäße Peroxid – Bleichstufe entsprechen an sich den bekannten Bedingungen für Bleichstufen dieser Art:

Der pH – Wert liegt in der Regel zwischen 10 und 12, die Stoffdichte beläuft sich auf Werte zwischen 5 und 30 Gew.%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.%.

Die Bleichtemperatur liegt zwischen 40 °C und 90 °C, bevorzugt 50 °C und 80 °C, je nach Art des zu bleichenden Zellstoffs.

Die Menge des eingesetzten Alkalicyanats, insbesondere Natriumcyanat, beläuft sich auf 5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.%, der verwendeten Wasserstoffperoxidmenge, von der 0,5 bis 5,0 Gew.% eingesetzt werden, insbesondere 1,5 bis 3,0 Gew.%, bezogen auf atro Zellstoff.

Es wurde gefunden, daß es gelingt, das Ergebnis der Bleiche mit Wasserstoffperoxid deutlich zu verbessern, wenn Cyanate bei der Bleiche zugesetzt werden. Eine zusätzliche Steigerung des Weißgehaltes um 1 bis 2 Punkte wird möglich. Die Stabilität des so erreichten, höheren Weißgehaltes ist gleichwertig zur Weißgehaltsstabilität ohne Zusatz.

Das Verfahren ist geeignet für Zellstoffe aus Nadel – und Laubhölzern sowie Einjahrespflanzen, hergestellt nach dem Kraftzellstoff – Verfahren, dem sauren oder alkalischen Sulfitprozeß, gegebenenfalls in Gegenwart von Alkoholen (Methanol, Ethanol).

Beispiele

Tabelle 1

Bleiche eines mit O_2 und H_2O_2 nach EOP auf Kappa 5,5 vordelignifizierten Buchensulfit-Zellstoffes bei 25 % Stoffdichte und 75 °C mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Cyanat. Konstanter Zusatz 2 % Wasserglas.

Versuch	H_2O_2 %	NaOH %	NaOCN %	Weißgehalt %	ISO nach Bleiche gealtert*
1	1	0,25	-	85,3	82,8
2	1	0,25	0,15	86,6	83,1
3	1	0,20	0,25	87,1	84,1

4	1,5	0,25	-	86,5	84,4
5	1,5	0,25	0,15	87,4	85,8
6	1,5	0,20	0,25	88,6	86,0
7	1,5	0,20	0,35	88,8	86,1

* Hitzealterung nach Tappi-Standard

Tabelle 2

Bleiche eines Fichtensulfit - Zellstoffs, vordelignifiziert nach EOP auf Kappa 6,8 und Weiße 75,1 % mit H_2O_2 bei 12 % Stoffdichte und 60 °C sowie Cyanatzusatz				
Versuch	H_2O_2 %	NaOH %	NaOCN	Weißgehalt % ISO
1	1,0	1,0	-	81,2
2	1,0	1,0	0,20	82,8
3	2,0	1,2	-	84,3
4	2,0	1,2	0,2	85,8
5	2,0	1,0	0,4	86,5

Tabelle 3

Bleiche eines mit Sauerstoff und Ozon auf Kappa 7,5
 und 44,8% ISO Weißgehalt delignifizierten Kraftzell-
 stoffs (Fichte) mit Wasserstoffperoxid bei 25 %
 Stoffdichte und 75 °C mit Soda/Wasserglas-Pufferung
 und Cyanatzusatz

Versuch	H ₂ O ₂ %	NaOH %	Na ₂ CO ₃ %	Wasser- glas %	NaOCN %	Weißgehalt % ISO
1	2,0	0,6	0,5	1,0	-	72,7
2	2,0	0,6	0,5	1,0	0,2	74,9
3	3,0	0,8	0,6	1,0	-	74,8
4	3,0	0,7	0,6	1,0	0,4	79,1

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung des Weißgehaltes von mit Sauerstoff, Peroxid und/oder Ozon vordelignifiziertem und vorgebleichtem Zellstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer weiteren Bleichstufe mit Wasserstoffperoxid ein Alkalicyanat zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.%, bezogen auf atro Zellstoff, einsetzt und die Bleichstufe bei 40 °C bis 80 °C betreibt.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Alkalicyanats sich auf 5 bis 50 Gew.% der eingesetzten Peroxidmenge beläuft.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß man Kraftzellstoff einsetzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem sauren oder alkalischen Sulfitprozeß hergestellte Zell-
stoffe einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 8163

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 442 425 (SKV TROSTBERG AG) * das ganze Dokument * ---	1-3, 5	D21C9/10 D21C9/16
A	GB-A-2 175 621 (LION CORPORATION) * Seite 3, Zeile 6 - Zeile 7 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24 FEBRUAR 1993	
		Prüfer BERNARDO NORIEGA F.	
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 Patentedokument, 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)