



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



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 608 687 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94100175.2**

(51) Int. Cl.⁵: **D21C 9/10**

(22) Anmeldetag: **07.01.94**

(30) Priorität: **23.01.93 DE 4301802**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.94 Patentblatt 94/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Schuhmacher, Rudolf, Dr.
Schulgaesschen 4
D-67459 Boehl-Iggelheim(DE)
Erfinder: Linhart, Friedrich, Dr.
Richard-Kuhn-Strasse 37
D-69123 Heidelberg(DE)**

(54) **Verfahren zur Erhöhung der Weisse von chlorfrei gebleichtem Zellstoff.**

(57) Verfahren zur Erhöhung der Weisse von chlorfrei gebleichtem Zellstoff durch Behandlung des chlorfrei gebleichten Zellstoffs mit einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels in Gegenwart von Komplexbildnern.

EP 0 608 687 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Weiße von chlorfrei gebleichtem Zellstoff durch Behandlung des chlorfrei gebleichten Zellstoffs mit einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels.

Der bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz erhaltene ungebleichte Zellstoff ist in der Regel sehr dunkel gefärbt und deshalb für viele Anwendungen, insbesondere für die Herstellung von grafischen Papieren, Hygienepapieren und Spezialpapieren, ungeeignet. Verantwortlich für die Dunkelfärbung sind Reste von Lignin und Ligninabbauprodukten, die sich aufgrund ihrer phenolischen Anteile bei der Zellstoffkochung verfärbten und noch an den Zellstofffasern haften. Bei den hochwertigsten, sogenannten Sulfatzellstoffen, die mit Hilfe von alkalischer, Natriumsulfid enthaltender Lauge hergestellt werden, ist die Dunkelfärbung besonders stark. Solche Sulfatzellstoffe, aber auch Sulfitzellstoffe und auch schwefelfrei hergestellte Zellstoffe, werden traditionsgemäß und am erfolgreichsten mit Chlor gebleicht, häufig auch in Kombination mit Chlordioxid und Hypochlorit, da nur Chlor in der Lage ist, die erwähnten dunklen Ligninreste vollständig von der Faser zu entfernen, ohne jedoch die Faser in irgendeiner Weise zu schädigen und die Cellulose chemisch abzubauen.

In jüngster Zeit ist jedoch die Verwendung von Chlor bei der Bleiche aus Gründen des Umweltschutzes stark zurückgegangen, weil einerseits eine Entsorgung der Bleichlaugen, die biologisch nicht abbaubare chlororganische Kohlenwasserstoffe enthalten, nicht ohne Umweltprobleme möglich ist, und andererseits die Papiere, die mit Chlor gebleichten Zellstoff enthalten, noch geringe Reste von chlororganischen Verbindungen aufweisen. Man versucht deshalb, Chlor in der Bleiche von Sulfatzellstoff durch Chlordioxid zu ersetzen, doch bekommt man damit nicht ganz die mit Chlor erzielbare Weiße und das Chlordioxid greift außerdem oxidativ den Zellstoff an und vermindert dadurch seine Qualität. Erschwerend kommt hinzu, daß beim Einsatz von Chlordioxid als Nebenprodukt wiederum geringe Mengen freies Chlor entstehen, die ihrerseits wieder für chlororganische Verbindungen im Bleichereabwasser und im Zellstoff bzw. Papier sorgen. Daher strebt man eine Zellstoffbleiche ohne Chlor oder oxidierende Chlorverbindungen an.

Als interessantes Bleichmittel hat sich bisher Ozon erwiesen, doch ist dieses aggressive Produkt sehr teuer und greift aufgrund seiner hohen Oxidationskraft auch in hohem Maße die Cellulose an. Deshalb versucht man, das im Zellstoff noch vorhandene dunkel gefärbte restliche Lignin mit weniger wirksamen, aber auch weniger faserschädigenden und umweltfreundlicheren Chemikalien, wie Sauerstoff und Wasserstoffperoxid zu bleichen.

Dies gelingt mit leidlichem Erfolg bei dem sogenannten Sulfitzellstoff, ist aber auch hier für die meisten Zwecke nicht recht befriedigend. Völlig unzureichend ist dagegen die Bleiche von Sulfatzellstoff mit Sauerstoff und Peroxid. Die so gebleichten Zellstoffe haben eine Weiße von maximal ca. 70 %, während ein guter, mit Chlor gebleichter Sulfatzellstoff normalerweise eine Weiße bis ca. 95 % aufweist. Eine Weiße von 70 % oder darunter ist für viele Einsatzzwecke von Zellstoff nicht akzeptabel.

Aus Tappi Journal, Vol. 67, Nr. 8, 76 bis 80 (1984), ist bekannt, daß oxidativ gebleichter Kraftzellstoff zur Erhöhung der Weiße mit Natriumdithionit nachbehandelt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der Weiße von chlorfrei gebleichten Zellstoffen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Erhöhung der Weiße von chlorfrei gebleichtem Zellstoff durch Behandlung des chlorfrei gebleichten Zellstoffs mit einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels, wenn die Behandlung in Gegenwart von Komplexbildnern vorgenommen wird. Die Bleiche des Zellstoffs erfolgt im wesentlichen in zwei Verfahrensstufen. In der ersten Stufe des Verfahrens wird Zellstoff einer chlorfreien Bleiche unterworfen, indem man als Bleichmittel z.B. Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid oder wasserlösliche Peroxide verwendet. Wenn man als Bleichmittel Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid bzw. Peroxide verwendet, arbeitet man bei pH-Werten von etwa 9 bis 11. Zur Einstellung des pH-Wertes wird in aller Regel Natronlauge verwendet. Sofern man die oxidative Bleiche mit Ozon als Bleichmittel durchführt, beträgt der pH-Wert etwa 2 bis 4. Der Zellstoff kann zunächst mit Sauerstoff bei Temperaturen von etwa 110 °C im alkalischen pH-Bereich und anschließend mit Ozon bei einer Temperatur von 40 °C in dem pH-Bereich von 2 bis 6 gebleicht werden. An die oxidative Bleiche schließt sich üblicherweise eine Wäsche an, um die störenden Bestandteile vom Zellstoff abzutrennen. Auch andere Kombinationen der oxidativen Bleiche sind möglich. Beim Einsatz von Wasserstoffperoxid verwendet man üblicherweise Wasserglas als Stabilisator für Wasserstoffperoxid. Der weitaus größte Teil des Wasserglases wird bei der Wäsche, die im Anschluß an die oxidative Bleiche üblicherweise durchgeführt wird, von den Cellulosefasern entfernt. Man erreicht auf diese Weise bei handelsüblichen Zellstoffen eine Weiße von maximal 70 %.

In der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die chlorfrei gebleichten Zellstoffe in Gegenwart von Komplexbildnern mit einer wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels behan-

delt.

Als Reduktionsmittel für die Bleiche von völlig chlorfrei gebleichtem Zellstoff kommen in erster Linie die Reduktionsmittel in Frage, die bereits als Mittel zur Holzstoffbleiche im Bereich der Papierherstellung bekannt sind. In erster Linie handelt es sich dabei um Salze der dithionigen Säure, insbesondere um Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und Zinkdithionit (ZnS_2O_4), die entweder direkt als Substanz bzw. in wäßriger Lösung eingesetzt werden oder aber in der Zellstofffabrik nach bekannten Methoden, z.B. aus Natriumboranat und Schwefeldioxid bzw. Natriumsulfit oder Natriumbisulfit hergestellt werden. Man kann aber auch Formamidinsulfinsäure ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), auch als Thioharnstoffdioxid bekannt, oder deren Alkalosalze verwenden. Wirksam sind auch Natriumsulfit und Natriumbisulfit oder auch schwefelfreie Reduktionsmittel wie z.B. Natriumboranat. Technisch am interessantesten ist allerdings die Verwendung von Salzen des Dithionits, unabhängig von ihrer Herstellungsweise. Vorzugsweise verwendet man Natriumdithionit. Die Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Zellstoff, eingesetzt.

Als Komplexbildner können sämtliche Verbindungen verwendet werden, die in der Lage sind, Schwermetallionen wie Calcium-, Eisen-, Nickel-, Cobalt- und Manganionen zu komplexieren. Bekannte Komplexbildner sind beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetramethylephosphonsäure, Propylen-diamintetraessigsäure, Hydroxypropylendiaminesigsäure, Hydroxyethanol-diphosphonsäure, Diethylentriamintetraessigsäure, Diethylentriamintetramethylephosphonsäure, Hydroxyethylaminodies-sigsäure, Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Diethanolglycin, Ethanolglycin, Citronensäure, Glucoheptonsäure, Weinsäure, 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenephosphonsäure), Ethylen-diamintetra-(methylenephosphonsäure) und/oder Diethylentriaminpenta-(methylenephosphonsäure). Mit besonderem Vorteil werden biologisch abbarebare Komplexbildner eingesetzt. Geeignete Produkte dieser Art sind beispielsweise β -Alanin-N,N-diessigsäure, Isoserindiessigsäure, Asparagindiessigsäure, Mischungen der genannten Säuren oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren. Die Herstellung von β -Alanin-diessigsäure und ihren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen ist beispielsweise aus der EP-A-0 356 972 bekannt. Die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der genannten Säuren werden durch Neutralisieren der Säuren mit beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder Aminen wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylendiamin, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Morpholin

bzw. Mischungen der genannten Basen hergestellt. Die Komplexbildner werden bei der reduktiven Behandlung des Zellstoffs üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise von 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf trockenen Zellstoff, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Zellstoffs wird in einer wäßrigen Anschlämmung von Zellstoff bei einer Zellstoffkonzentration von 3 bis 25, vorzugsweise von 3 bis 5 Gew.-% durchgeführt. Man kann dabei beispielsweise so vorgehen, daß man den partiell gebleichten Zellstoff zunächst mit einer wäßrigen Lösung eines Komplexbildners vermischt oder den Komplexbildner zu einer Aufschlämmung des Zellstoffs in Wasser zufügt. Man kann jedoch auch so vorgehen, daß man zu einem Zellstoffbrei eine wäßrige Lösung zufügt, die ein Reduktionsmittel und einen Komplexbildner oder eine Mischung mehrerer Komplexbildner enthält. Die Mitverwendung von Komplexbildnern bei der reduktiven Behandlung von chlorfrei gebleichtem Zellstoff führt zu einer Erhöhung der Weiße des Zellstoffs gegenüber einer reduktiven Behandlung von chlorfrei gebleichtem Zellstoff in Abwesenheit von Komplexbildnern.

Die Papierweiße wird bestimmt, indem man auf einem Rapid-Köthen-Blatt-BildnerPapierblätter mit einem Flächengewicht von 400 g/m² herstellt, die Blätter dann 25 Minuten bei 90 °C trocknet und die Weiße mit einem Elrepho-Photometer bei einer Wellenlänge von 457 nm als Prozent Remissionsgrad ermittelt.

Beispiel 1

100 g einer Nadel-Sulfatzellstoffsuspension aus chlorfrei gebleichtem Nadel-Sulfatzellstoff mit einer Weiße von 71,4 % von einer Stoffdichte von 4 Gew.-% werden in einen Beutel aus Polyethylen gefüllt, jeweils bezogen auf trockenen Nadel-Sulfatzellstoff, mit 0,12 Gew.-% β -Alanindiessigsäure in Form des Natriumsalzes und 1 Gew.-% Natriumdithionit versetzt. Der pH-Wert der Sulfatzellstoffsuspension beträgt 6. Der Beutel wird dann verschlossen und der Inhalt durch intensives Kneten homogenisiert. Nach dem Durchmischen taucht man den Beutel eine Stunde in ein Wasserbad ein, das eine Temperatur von 60 °C hat. Danach wird - wie oben beschrieben - die Weiße an Papierblättern bestimmt. Sie betrug 76,3 %.

Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die reduktive Nachbehandlung des chlorfrei gebleichten Nadel-Sulfatzellstoffs in Abwesenheit des Natriumsalzes von β -Alanindiessigsäure durchführte. Die Weiße der so erhältlichen Papierblätter betrug 75,4 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Weiße von chlorfrei gebleichtem Zellstoff durch Behandlung des chlorfrei gebleichten Zellstoffs mit einer wässrigen Lösung eines Reduktionsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in Gegenwart von Komplexbildnern vorgenommen wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man biologisch abbaubare Komplexbildner einsetzt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner β -Alanin-N,N-diessigsäure, Isoserindiessigsäure, Asparagindiessigsäure, Mischungen der genannten Säuren oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren einsetzt. 15 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komplexbildner in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Zellstoff, einsetzt. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 0175

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)		
Y	DE-A-35 31 563 (BENCKISER-KNAPSACK GMBH) * Seite 2, Zeile 20 - Zeile 57 * ---	1	D21C9/10		
D, Y	TAPPI JOURNAL Bd. 67, Nr. 8 , August 1984 , ATLANTA US Seiten 76 - 80 LIEBERGOTT N. ET AL. 'Bleaching a softwood kraft pulp without chlorine compounds.' * Seite 78, rechte Spalte * ---	1			
P, A	DE-A-41 28 084 (BASF AG) * das ganze Dokument * -----	1-4			
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)					
D21C					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	23. Februar 1994	Bernardo Noriega, F			
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	I : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				