

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 771 902 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

07.05.1997 Patentblatt 1997/19

(51) Int. Cl.⁶: **D21C 9/10**

(21) Anmeldenummer: **96116677.4**

(22) Anmeldetag: **17.10.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE FI FR GB SE

(30) Priorität: **30.10.1995 DE 19540359**

22.11.1995 DE 19543480

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• **Grütze, Joachim, Dr.**

51519 Odenthal (DE)

• **Riegels, Martin, Dr.**

42799 Leichlingen (DE)

• **Wenderoth, Eckhard**

51381 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Papier und Zellstoff**

(57) Papier und Zellstoff aus natürlichen Fasern pflanzlichen Ursprungs und deren Gemischen mit synthetischen Fasern werden hergestellt durch Vorbehandlung mit einem Vorbehandlungsmittel, das anionisches Netz- bzw. Dispergiermittel enthält.

EP 0 771 902 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Zellstoff durch Vorbehandlung mit einer Flotte, die, gegebenenfalls neben anderen Hilfsmitteln, anionische Netz- bzw. Dispergiermittel enthält, deren Gegenkationen bevorzugt zu 5 bis 100 Äquivalent-% aller Kationen Lithium darstellen.

Pflanzliche Halbstoffe werden zur Papier- und Zellstoffherstellung einer Reihe von Behandlungsschritten unterworfen. Hierzu zählen die Aufbereitung, das Bleichen, das Färben und die Mahlung. Zur Vorbehandlung zählen besonders das Aufschließen, das Mahlen und das Bleichen des nativen Rohmaterials. Notwendig ist diese Vorbehandlung einerseits, um natürliche, gefärbte Bestandteile zu entfernen und somit durch deren Entfernung den Weißgrad des Folgeproduktes zu erhöhen. Andererseits stören diese natürlichen Bestandteile beim Färben brillanter Nuancen, so daß eine gleichmäßige Aufhellung des zu färbenden Untergrundes notwendig ist, um den gewünschten Farbton zu erzielen.

Bei der Zellstoffherstellung wird die Penetration der Kochlauge durch physikalische Maßnahmen (Temperatur, Druck, Zeit) effizient eingestellt. Besonders bei Prozessen mit Sauerstoffstufen zur Delignifizierung kommen teilweise zur Entfernung oder Inhibitierung von Metallionen (z.B. Cu, Fe, Mn) lösliche Mg-Salze zum Einsatz.

Gebleicht werden die Fasermaterialien entweder oxidativ, reduktiv oder kombiniert, wobei typische Rezepturen neben den Bleichmitteln noch Komplexbildner, (z.B. EDTA oder DTPA) und Stabilisatoren (z.B. Wasserglas) beinhalten. Zellstoffe für höhere und höchste Weißgradanforderungen werden großtechnisch im wesentlichen noch mit chlorhaltigen Bleichchemikalien, üblicherweise in mehrstufigen Prozessen z.B. gemeinsam mit Sauerstoffeinsatz (O_2 , O_3), jedoch ohne chemische Vorbehandlung hergestellt.

Durch die Vorbehandlung werden wachstumsbedingte, morphologische und endogene Materialunterschiede der nativen Cellulose ausgeglichen, was einerseits zu höherem Farbstoffaufbauvermögen, andererseits zu gleichmäßigeren Halbstoffen führt, aber auch zu besseren Qualitäts- und Laufeigenschaften bei nachgeschalteten Herstellungs- oder Veredelungsprozessen.

Bei der bisher durchgeführten Vorbehandlung, beispielsweise durch Bleichen, wurden bereits hohe Weißgrade erzielt. Hierbei wurde aber häufig ein verstärkter Verbrauch an Bleichmitteln beobachtet, der neben der gewünschten Bleiche bereits einen teilweisen Abbau der natürlichen Faser hervorrief, was sich in einer verminderten Festigkeit äußerte.

Bei den benutzten Bleichverfahren zur Papier- und Zellstoffherstellung und beim Bleichen von recycliertem Fasermaterial wird üblicherweise keine chemische Vorbehandlung durchgeführt. Die benutzten Bleichprozesse benutzen Oxidationsmittel, Reduktionsmittel und/oder Kombinationen davon. Für überdurchschnittliche Ansprüche werden bevorzugt chlorenhaltende Bleichmittel verwendet.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, bei der Papier- und Zellstoffherstellung im Vorbehandlungsverfahren die bisherige Bleichwirkung zu erhalten oder zu verbessern, ohne einen Angriff auf die Fasern hinnehmen zu müssen. Weiterhin sollten Verfahrensschritte bei der Halbstoff-Herstellung optimiert werden, z.B. der Bleichprozeß durch höhere Durchsätze.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Zellstoff durch Vorbehandlung natürlicher Fasern pflanzlichen Ursprungs oder deren Gemischen mit synthetischen Fasern mit Hilfsmitteln, die anionische Netz- bzw. Dispergiermittel enthalten, wobei weiterhin Bleichmittel und/oder Bleichstabilisatoren und/oder Tenside und/oder nicht-ionische Komponenten anwesend oder abwesend sind. Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen der anionischen Netz- bzw. Dispergiermittel zu 5 bis 100 Äquivalent-% Lithium-Kationen sind. Die übrigen Kationen sind im allgemeinen zu 95 bis 0 Äquivalent-% Na^+ , K^+ , Ammonium, Ca^{++} und/oder Mg^{++} -Kationen.

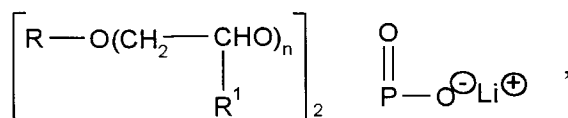
Erfindungsgemäß vorzubehandelnde natürliche Fasern pflanzlichen Ursprungs sind beispielsweise Holzstoffe, Holzzellstoffe und Baumwolle, Regeneratcellulose, Leinen, Jute, Sisal, Hanf, andere Gräser und Einjahrespflanzen, deren Gemische untereinander oder deren Gemische mit synthetischen Fasern, wie Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril. In solchen Gemischen liegt die natürliche Faser in einer Menge von 10 bis 95 Gew.-% vor. In bevorzugter Weise sind die natürlichen Fasern pflanzlichen Ursprungs, besonders Holzstoffe, Holzzellstoffe und bevorzugt Baumwolle und deren Gemische mit den erwähnten synthetischen Fasern, sowie deren Formen als Sekundärfaserstoffe, z.B. aus Recyclingprozessen.

Als Formen der Vorbehandlung seien beispielsweise das Mahlen und das Bleichen, in besonders bevorzugter Weise das Bleichen genannt.

Erfindungsgemäß zu verwendende anionische Netz- (I) bzw. Dispergiermittel (II) sind in bevorzugter Weise Phosphate, Sulfate, Sulfonate, Carboxylate oder Gemische davon, insbesondere deren Li-Salze.

Beispiele für (I) sind:

1. Dialkyl- bzw. Diarylphosphate der allgemeinen Formel:



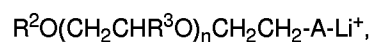
worin

R für C₄-C₂₀ oder Aryl steht,

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht und

n für eine Zahl von 0 bis 6 steht.

2. Fettalkoholsulfonate bzw. Sulfate der folgenden Formel:



worin

R² für C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₁₂-C₂₂-Alkenyl oder C₁₂-C₂₂-Cycloalkyl steht,

R³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,

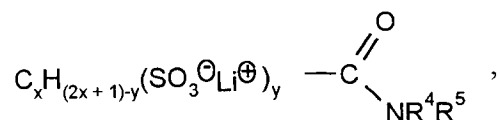
n für eine Zahl von 12 bis 60 steht, und

A für eine anionische Gruppe, insbesondere SO₄⁻ oder SO₃⁻, steht,

3. Sulfonierte Ricinusöle (Türkischrotöle) in Form von Lithiumsalzen.

4. Li-alkylarylsulfonate mit insgesamt 12 - 24 C-Atomen, wie z.B. die Dodecylbenzolsulfonsäure als Lithiumsalz.

5. Sulfonierte Säureamide aus höhermolekularen ungesättigten Fettsäuren der allgemeinen Formel



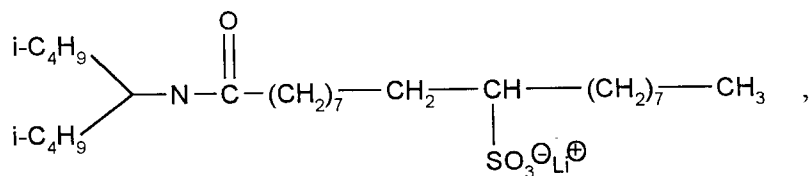
wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl stehen

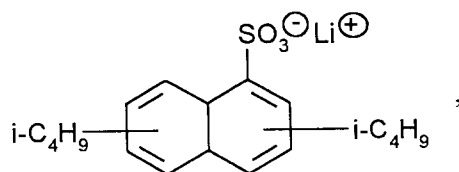
x eine ganze Zahl von 12 - 18 und

y eine ganze Zahl von 1 - 3 bedeuten,

z.B. das Sulfatierungsprodukt des Ölsäurediisobutylamids:

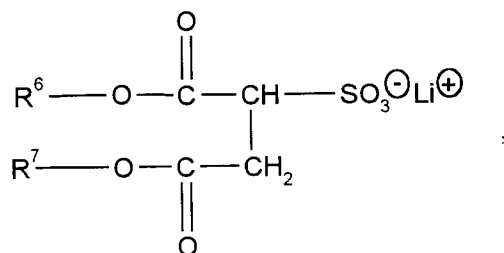


6. Alkylierte Naphthalinsulfonsäuren als Lithiumsalze, z.B.:



wobei statt i-C₄H₉ auch anderes C₁-C₄-Alkyl möglich ist.

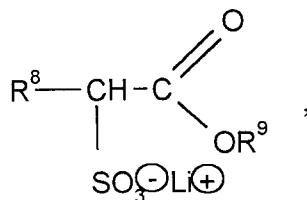
7. Sulfobernsteinsäureester mit der allgemeinen Formel



worin

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für C₆-C₂₂-Alkyl oder C₆-C₂₂-Alkenyl stehen.

8. α-Sulfo-Fettsäureester

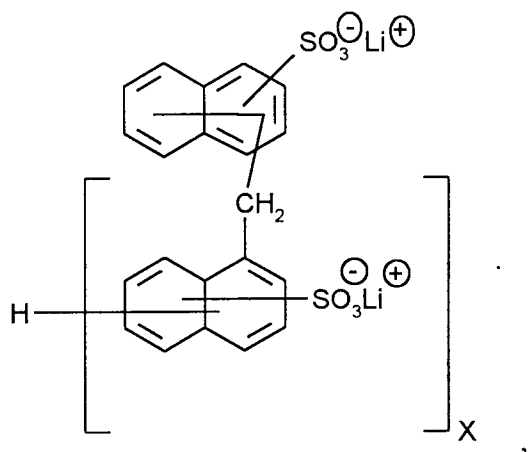


worin

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für C₆-C₁₈ stehen.

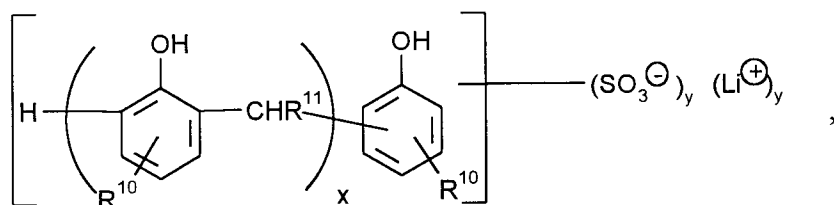
Beispiele für (II) sind:

1. Sulfonierte aromatische Kondensationsprodukte, beispielsweise aus Naphthalin, Formaldehyd und Schwefelsäure als Lithiumsalze, insbesondere der Formel



20 worin x eine Zahl von 1 - 3 darstellt.

2. Verbindungen der Formel



worin

35 R^{10} unabhängig vom jeweiligen Auftreten für C_4 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Phenyl, Cyclohexyl oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkoxy steht,

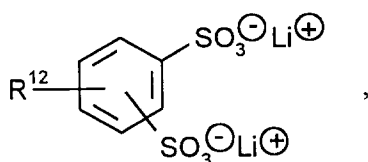
R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

40 x für eine Zahl von 1 bis 10 steht und

y unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis x + 1 steht.

3. Polykondensate aus

45 a) Alkylsulfonsäuren mit Halogenarylsulfonsäuren, insbesondere folgender Formel

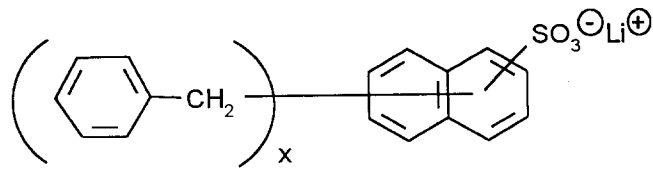


55 worin

R^{12} für C_6 - C_{22} -Alkyl oder C_6 - C_{22} -Alkenyl steht.

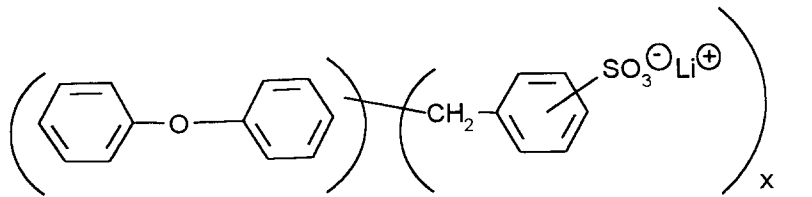
b) reaktionsfähigen Alkylarylverbindungen mit aromatischen Sulfonsäuren, wie z.B. Benzylchlorid mit Naph-

thalinsulfonsäure, insbesondere folgender Formel



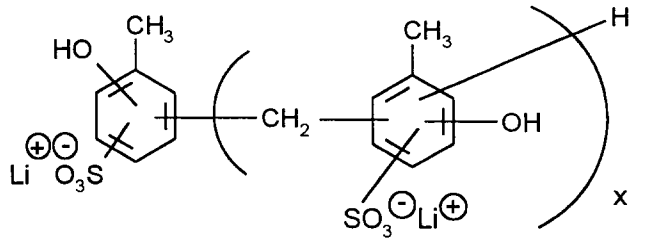
worin x für 1 - 3 steht.

c) Diphenyletherderivate mit Arylsulfonaten und Formaldehyd, insbesondere folgender Formel



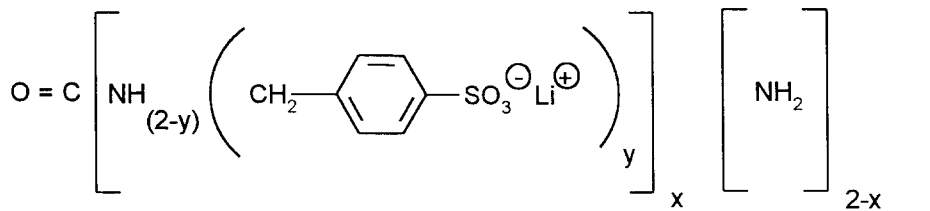
worin x für 1 - 3 steht.

d) Kresolsulfonsäuren mit Formaldehyd, insbesondere folgender Formel



worin für x 1 - 3 steht.

e) Harnstoff-Formaldehyd mit Phenolsulfonsäure, insbesondere folgender Formel

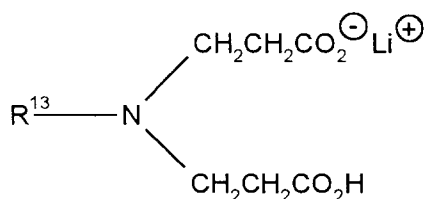


worin

x = 1 oder 2 und

y = 1 oder 2 sein können.

4. Verbindungen der Formel



worin

R^{13} für $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ steht.

Die anionischen Netz- bzw. Dispergiermittel (I) bzw. (II) sind bekannte Verbindungen, die auf bekannte Weise hergestellt werden können. Erfindungsgemäß erfolgt nun ihre Neutralisation mindestens teilweise mit LiOH , Li_2CO_3 , LiHCO_3 oder anderen Li-Salzen schwacher Säuren. Liegen herstellungsbedingt die Na-, K- oder Ammonium-Salze vor, kann die freie Säure von (I) bzw. (II) mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers erhalten und anschließend mit einer der oben genannten Li-Verbindungen neutralisiert werden. Ebenso wie mehrere der genannten Netzmittel (I) als Gemisch in einer Vorbehandlungsflotte für das erfindungsgemäße Verfahren vorliegen können oder mehrere Dispergiermittel (II) vorliegen können, können auch Gemische von Stoffen aus der Gruppe (I) mit Stoffen der Gruppe (II) vorliegen. Ebenso ist es möglich, daß neben dem Li-Kation auch andere Kationen von Na, K, Ammonium, Ca oder Mg vorliegen können. Vorzugsweise liegen pro 100 g vorzubehandelnder Faser 0,02 - 5 g, bevorzugt 0,1-2 g Li-Kationen enthaltende Netz- bzw. Dispergiermittel in der Vorbehandlungsflotte vor.

In einer weiteren Variante können Li-haltige Verbindungen (I) bzw. (II) auch in der Vorbehandlungsflotte aus nicht Li-haltigen Netz- bzw. Dispergiermitteln und zugesetzten Li-Verbindungen aus der Gruppe von LiOH , anorganischen und organischen Li-Salzen gebildet werden.

Des weiteren können der Vorbehandlungsflotte noch übliche nicht-ionische Komponenten (III) zugesetzt werden, wie z.B.

1. Alkoxylierte $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Fettalkohole mit 2 bis 12 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid (PO)-Einheiten,
2. Alkoxylierte $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Alkylphenole mit 2 bis 12 EO bzw. PO sowie
3. ϵ -Caprolactam,
4. Polyvinylpyrrolidone.

Die erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten enthalten die Alkalisalze von (I) und (II), vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 0,2 - 20 g/l, bevorzugt 0,5 - 10 g/l. Falls ein anderes Kation neben Li^+ vorliegt, ist dies bevorzugt Na^+ .

Statt der oben angegebenen Netzmittel I oder Dispergiermittel II in der Form von Li-Verbindungen können aber auch andere Netz- und Dispergiermittel eingesetzt werden, z.B.

- nichtionische Netzmittel wie alkoxylierte $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Fettalkohole mit 4 bis 12 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten
- alkoxylierte $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Alkylphenole mit vorzugsweise 4 bis 12 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten
- anionische Netzmittel, insbesondere Natrium, Ammonium und Kaliumsalze der oben angegebenen Netzmittel (I)
- anionische Dispergiermittel, insbesondere Natriumammonium und Kaliumsalze der oben angegebenen Dispergiermittel (II) sowie Ligninsulfonate
- nicht ionische Dispergiermittel, insbesondere alkoxylierte $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Fettalkohole mit vorzugsweise 30 bis 80 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten.

Die erfindungsgemäße Vorbehandlung kann in konventionellen Aufschlußmethoden z.B. im Pulper in Form der Dispergerbleiche durchgeführt werden, vorzugsweise bei 20°C bis 110°C .

Die Dauer der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig vom angestrebten Helligkeitsgrad

bzw. der Verschmutzung. Im allgemeinen wird eine verkürzte Bleichdauer bei gleichem Bleichergebnis angestrebt.

Die erfindungsgemäße Form der Vorbehandlung als Bleiche wird so durchgeführt, daß dem Stoffwassergemisch als Bleichmittel ein Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, ein anderes Peroxid, eine Per-Verbindung, Ozon oder Mischungen dieser Verbindungen zugesetzt werden. Bevorzugt wird Hypochlorit, insbesondere Wasserstoffperoxid, Peroxid oder eine Per-Verbindung. Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Vorbehandlung in Form der Bleiche kann das anionische Netz- bzw. Dispergiermittel (I) bzw. (II) vor oder während des Bleichens eingesetzt werden.

Das Netz- bzw. Dispergiermittel (I) bzw. (II) kann auch erst während der Vorbehandlung aus nicht Li-haltigem (I) bzw. (II) und zugesetzter Lithium-Verbindung, insbesondere von LiOH, anorganischen oder organischen Li-Salzen gebildet werden.

Für den Fall der Verwendung von Wasserstoffperoxid, anderen Peroxiden oder Per-Verbindungen ist es günstig, Bleichstabilisatoren einzusetzen. Als Bleichstabilisator kommt beispielsweise Wasserglas in Frage:

Zusätzlich zu Wasserglas kann noch enthalten sein:

- Gluconsäure und Natriumpyrophosphat,
- Polyacrylsäureamid, Hexamethaphosphat und Ortho-Phosphat,
- Gluconsäure-natriumsalz und Ethylendiamin-tetraessigsäure-natriumsalz,
- Ethylendiamin-tetraessigsäure und Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder
- Gluconsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Ethylendiamintetraessigsäure.

Grundsätzlich können zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Vorbehandlungsflotte die genannten Komponenten sowohl einzeln als auch in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Eine charakteristische Bleichrezeptur für Rohbaumwolle im Ausziehverfahren ist die folgende:

4 ml/l H_2O_2 (30 %ig)
2,5 ml/l NaOH, (32 Gew.-%)
4 g/l Stabilisator zur Stabilisierung von H_2O_2
0,1 - 1 g/l eines nicht Li-haltigen Netz-/Dispergiermittels und
0,1 - 2 ml/l Entschäumer.

Die genannte H_2O_2 -Bleichflotte wird vorzugsweise durch Li-haltiges (I) bzw. (II) ergänzt.

Weiterhin ist die sogenannte Wiederbenetzbarkeit des behandelten Materials verbessert. Die erfindungsgemäße Vorbehandlung mit Li-haltigen (I) bzw. (II) verringert offensichtlich wachstums und mechanisch bedingte Materialunterschiede.

Folgende Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Vorbehandlung von Halbstoffen seien besonders herausgestellt:

1. Einsatz von Li-haltigen (I) bzw. (II) als Zusatzchemikalien für die Peroxidbleiche in kontinuierlichen Bleichverfahren bei der Aufbereitung von mechanisch aufgeschlossenen Holzstoffen/Holzzellstoffen, Baumwolle, deren Mischungen mit Sekundärfaserstoffen aus Recyclingsprozessen wie z.B. Deinking.

2. Einsatz von Li-haltigen (I) bzw. (II) als Zusatzchemikalien für die Peroxidbleiche in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Anlagen auch unter Hochtemperaturbedingungen z.B. bei der Halbstoffaufbereitung für die Spezialpapierherstellung von z.B. Wertpapieren oder Banknotenpapieren.

3. Einsatz von Li-haltigen (I) bzw. (II) als Zusatzchemikalien in der Halbstoffaufbereitung zur Verbesserung der Anfärbbarkeit von Holzstoffen/Holzzellstoffen, BW und deren Mischungen und Sekundärfaserstoffen aus Recyclingprozessen nach der Bleiche.

Beispiele

Beispiele 1 bis 16

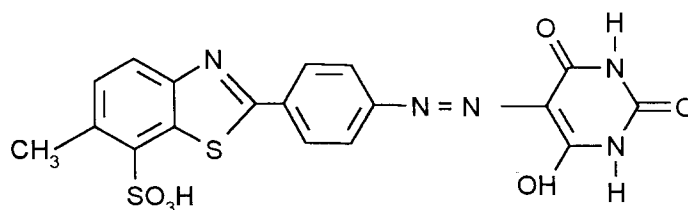
Zum Vergleich der verbesserten Anfärbbarkeit wurden verschiedene Farbstoffe auf einem Standardrohstoff: (70 % Birkensulfat- und 30 % Kiefernulfatzellstoff) bei verschiedenen Mahlgraden (20°SR und 40°SR) unter variierenden Eintragsreihenfolgen mit erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen in Form der Mischung (I) eingesetzt:

Mischung 1

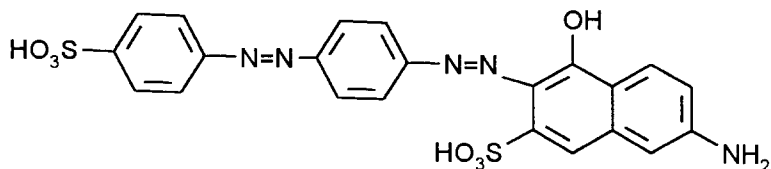
10,0 %	Diisocrylphosphat, Li-Salz
9,0 %	ϵ -Caprolactam
5,0 %	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Na-Salz
10,0 %	Methyldiglykol (HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂)-O-CH ₃
12,0 %	Propylenglykol
54,0 %	Wasser

Für die Anfärbungen wurden Farbstoffe verwendet, die in Form der freien Säure folgenden Formeln entsprechen:

Gelbfarbstoff der Formel G



Rotfarbstoff der Formel R



Die Farbstoffe wurden jeweils in einer Menge von 1 Gew.-% bzw. 0,5 Gew.-%, bezogen auf otro Zellstoff eingesetzt.

Färbetemperatur: 20°C bzw. 40°C, s. Tabelle.

Folgende Beispiele unter Variation von Zusammensetzung, Temperatur und Mahlgrad wurden durchgeführt:

Tabelle 1 / Standardrohstoffe

Nr.	Zusammensetzung		Mahlgrad	°C
	Gew.-Teile.	Verbindungen		
1)	100 0,5	Standardrohstoff Farbstoff R	40 °SR	20
2)	100 1 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung Farbstoff R	40 °SR	20
3)	100 2 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff R	40 °SR	20
4)	100 2 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff R	40 °SR	40
5)	100 0,5	Rohstoff wie 1 Farbstoff R	20 °SR	20
6)	100 1 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff R	20 °SR	20
7)	100 2 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff R	20 °SR	20
8)	100 2 0,5	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff R	20 °SR	40
9)	100 1,0	Rohstoff wie 1 Farbstoff G	40 °SR	20

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5	10)	100 1 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	40 °SR	20
10	11)	100 2 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	40 °SR	20
15	12)	100 2 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	40 °SR	40
20	13)	100 1	Rohstoff wie 1 Farbstoff G	20 °SR	20
25	14)	100 1 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	20 °SR	20
30	15)	100 2 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	20 °SR	20
35	16)	100 2 1	Rohstoff wie 1 Mischung I Farbstoff G	20 °SR	40

40 Gew.-Teile, bezogen auf trockenen Zellstoff (otro)

45 Weiterhin wurden auch die erfindungsgemäßen Mischungen der Tabelle II verwendet:

Tabelle 2

5	Mischung	1	2	3	4	5	6	7	8
	Diisioctylphosphat, Li-Salz	-	10	5	-	10	-	5	5
	p-Toluolsulfonsäure, Li-Salz	-	-	-	-	12	12	-	-
	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Na-Salz	1,5	1,5	1,5	-	2	2	1,5	1,5
10	Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationssprodukt, N-Salz	4	4	3	-	-	-	3	-
	Isododecylalkohol + 6 EO*	4	-	4	-	-	8	-	-
	2-Ethylhexanol + 6 PO**	4	-	4	-	-	8	-	-
15	Dodecylsulfat, Li-Salz	-	-	-	15	-	-	-	-
	Methyldiglykol	20	20	10	5	10	10	20	20
	Propylenglykol	20	20	10	-	10	-	5	10
20	ϵ -Caprolactam	-	-	8	5	-	-	-	5
	Wasser	46,5	44,5	54,5	75	56	60	65,5	58,5
	Angaben in Gew.-%								

*EO = Ethylenoxid-Einheit

**PO = Propylenoxid-Einheit

Durchführung:

Es wurden Versuchsreihen A und B durchgeführt, bei denen die Reihenfolge der Zugabe von Farbstoff und erfindungsgemäß zu verwendenden Vorbehandlungsmittel variierten:

- 35 A: Zusatz von 1 bzw. 0,5 Gew.-% Farbstoff und daran anschließender Zusatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Mittels
 B: wie unter A angegeben, aber zunächst Zusatz des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels und erst anschließende Farbstoffzugabe.

40 In beiden Fällen wurde nach Zusatz des Vorbehandlungsmittels und des Farbstoffes unter folgenden Bedingungen gefärbt.

Variante	Temperatur	Zeit (min)
1	20°C	20
2	40°C	20

50 Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Bei beiden Varianten A und B zeigte sich insbesondere ein vorteilhafter Effekt bei den Vorbehandlungsmitteln, die Li-Kationen enthalten.

55 **Beispiel 17** / Erhöhung der Saugfähigkeit von Rohpapieren zur Verbesserung der Anfärbbarkeit in Oberflächenauftragsverfahren.

Mit einer Leimpresse/Filmpresse (Fabrikat Foullard, Firma: Dr. Ramisch & Co. GmbH) wurde unter Verwendung eines Rohstoffes aus 70 % Birkensulfat-Zellstoff und 30 % Kiefernulfat-Zellstoff des Mahlgrades 20° SR ein Rohpapier

mit einer Masse von 80 g/m² hergestellt. Hierbei wurden durch Tränken und Abquetschen im obengenannten Aggregat die im folgenden angegebenen Mengen der Mischung I zugegeben. Untersucht wurde mit einem Saughöhenprüfer nach Klemm, die Saughöhe im Wasser gemäß DIN 53 106, hierbei ist eine möglichst große Saughöhe erwünscht.

5 **Serie**

10

Gew.-%	Mischung I, bezogen auf otro Papiergegewicht	
A)	./ (Vergleich)	3,8 mm
B)	1 %	4,2 mm
C)	2 %	4,3 mm

15

Es zeigte sich also, daß bei Verwendung erfindungsgemäß zu verwendender Netz- bzw. Dispergiermittel eine Verbesserung der Eigenschaften, hier der Saughöhe erreicht wird.

Beispiel 18 / Holzstoffbleiche:

Ein gemahlener und gebleichter Halbstoff aus der Holzstoffbleiche, der in Form einer Wasser/Faser-Suspension vorlag, wurde eingedickt und durch Dampfzugabe konditioniert unter Einstellung einer Temperatur von t = ca. 60°C. Anschließend wurde in einer ersten Stufe unter Zugabe von NaOH, Na₂S₂O₄ und folgender Basischemikalien

1,0 % NaOH
0,2 % DTPA
3,0 % Wasserglas
0,5 bis 2 % Mischung I
1,0 % H₂O₂

gebleicht, wobei die Chemikalien in folgenden Mengen zugegeben wurden:

35

NaOH: 1 %, bezogen auf otro Fasergewicht
Na₂S₂O₄: 0,5 - 5 %, bezogen auf otro Fasergewicht
Basischemikalien, bezogen auf otro Fasergewicht.

Anschließend wurde Mischung I zugegeben und anschließend in einer zweiten Bleichstufe mit H₂O₂ unter folgenden Bedingungen gebleicht:

Temperatur: 30 - 60°C
Menge H₂O₂: 0,5 - 5 %

45

Anschließend wurde in üblicher Weise gereinigt, eingedickt und das Produkt zur Papierherstellung weitergegeben. Hierbei stellte sich heraus, daß bei Verwendung der Mischung I eine Verbesserung im Hinblick auf Weißgrad gegenüber dem gleichen Verfahren erreicht wird, bei der Mischung I nicht verwendet wird.

50 **Beispiel 19 /Holzzellstoffbleiche**

Ein ungebleichter Halbstoff aus Zellstoffkochung wurde eingedickt und in einer ersten Bleichstufe mit HOCl, O₂, O₃ oder H₂O₂ gebleicht. Hierbei wurde durch Zugabe von Dampf eine Temperatur von 60 bis 80°C eingestellt. Anschließend wurde Mischung I gemäß Beispiel 1 in einer Menge von 0,5 - 5 %, bezogen auf otro Faserstoff zugegeben. Anschließend wurde in der zweiten Bleichstufe wie üblich verfahren.

Das so behandelte Material wurde in üblicher Weise gewaschen und für die Papierherstellung verwendet. Es zeigte sich ein besserer Weißgrad bei Verwendung der Mischung I als bei einem gleichen Verfahren, bei der Mischung I nicht verwendet wurde.

Beispiel 20 / Baumwollbleiche

Ein Baumwollhalbstoff wurde aufbereitet und in üblicher Weise eingedickt und verdichtet. In einem Disperger wurde das erhaltene Produkt mit ca. 1,0 % wäßrigen NaOH, bezogen auf otro Faserstoff, versetzt und anschließend mit 0,5 - 5 % Mischung I, bezogen auf otro Faserstoff. Anschließend wurde mit H₂O₂ bei einer Temperatur von t = 60 - 80°C gebleicht, Bleichdauer 20 - 90 min. Das Material wurde dann in üblicher Weise gewaschen, gemahlen und zur Papierherstellung weitergegeben. Gegenüber einem Verfahren, bei dem Mischung I nicht verwendet wurde, zeigte sich wiederum ein besserer Weißgrad.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier und Zellstoff durch Vorbehandlung natürlicher Fasern pflanzlichen Ursprungs und deren Gemischen mit synthetischen Fasern mit einem Vorbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel ein anionisches. Netz- bzw. Dispergiermittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Bleichmittel, Bleichstabilisatoren, nicht-ioni-sche Komponenten und/oder Tenside bei der Vorbehandlung verwendet werden.
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen des Vorbehandlungsmittels zu 5 bis 100 Äquivalent-% Lithium-Kationen sind.
4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den natürlichen Fasern um solche pflanzlichen Ursprungs, bevorzugt um Baumwolle, Holzstoffe, Holzzellstoffe sowie deren Sekundärfaserstoffe aus Recyclingprozessen, handelt.
5. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorbehand-lung das Bleichen durchgeführt wird.
6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel ein Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, ein Peroxid, eine Per-Verbindung, Ozon oder mehrere von ihnen, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehand-lungsmittel ein Phosphat, Sulfat, Sulfonat, Carboxylat oder ein Gemisch davon ist.
8. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehand-lungsmittel vor oder während des Bleichens eingesetzt wird.
9. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehand-lungsmittel in der Vorbehandlung aus nicht Li-haltigen Netz- bzw. Dispergiermitteln und zugesetzten Li-Verbindun-gen aus der Gruppe LiOH, anorganischen oder organischen Li-Salzen gebildet wird.
10. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehand-lungsmittel in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 20 g/l, bevorzugt 0,5 bis 10 g/l enthalten.
11. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstel-lung von Sicherheitspapieren, Wertpapieren oder Banknotenpapieren verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 6677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9316 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-131635 XP002025412 & JP 05 071 089 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) , 23.März 1993 * Zusammenfassung *	1,2,4-8, 10	D21C9/10
A	GB 2 278 616 A (BAYER AG) 7.Dezember 1994 * das ganze Dokument *	1-4,7,9, 10	
P,A	EP 0 685 589 A (BAYER AG) 6.Dezember 1995 * das ganze Dokument *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17.Februar 1997	Prüfer Bernardo Noriega, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)