

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 881 326 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.12.1998 Patentblatt 1998/49**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D21C 9/10**

(21) Anmeldenummer: **97108710.1**

(22) Anmeldetag: **30.05.1997**

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

(71) Anmelder:  
**Papierfabrik,  
Schoeller & Hoesch GmbH  
76593 Gernsbach (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Voronecky, Jiri  
76534 Baden-Baden (DE)**  
• **Kühn, Jörg  
76470 Ötigheim (DE)**

(74) Vertreter:  
**Henkel, Feiler, Hänzel  
Möhlstrasse 37  
81675 München (DE)**

### (54) **Verfahren zur Herstellung von gebleichten Spezialzellstoffen**

(57) Verfahren zur Reduzierung des Abbaus von Cellulose und Derivaten hiervon bei der Herstellung von gebleichten Spezialzellstoffen aus Einjahrespflanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß bei dem Bleichprozeß Additive zugefügt werden, die nicht mit dem Halbstoff, den Bleichchemikalien und anderen Komponenten der Bleichflotte reagieren, aber den Abbau von Cellulose und den Derivaten hiervon mindern.

Zweckmäßigerweise handelt es sich bei den Additiven um aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare aromatische Kohlenwasserstoffe sind Naphthalin oder Derivate hiervon oder Antrachinon oder Derivate hiervon, insbesondere Antrachinon oder Derivate hiervon, wie z.B. 9,10-Antrachinon.

**EP 0 881 326 A1**

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gebleichten Spezialzellstoffen aus Einjahrespflanzen nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Bekanntlich werden entsprechend den angestrebten Eigenschaften unterschiedliche Holzarten, die die gewünschten Eigenschaften zu liefern vermögen, für Zellstoffe eingesetzt. Bei den unterschiedlichen Eigenschaften wird die Wahl insbesondere im Hinblick auf die gewünschten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Papiers, das aus dem Zellstoff hergestellt werden soll, ausgerichtet.

Zu den physikalischen Eigenschaften des Papiers gehören beispielsweise Flächengewicht, Papierdicke, Volumen, Porosität, mechanische Festigkeit, Weißgrad, Opazität usw.

Chemische Eigenschaften sind beispielsweise die Alkalität des Papiers, Menge und Art der Füllstoffe, Menge und Art der Imprägnierungssalze, Menge und Art der polysaccharidischen Komponenten im verwendeten Rohmaterial, wie z.B. von Pentosanen, Menge und Art der nicht-polysaccharidischen Reststoffe im verwendeten Rohmaterial, wie z.B. Harz usw., Menge und Art der beim Herstellungsprozeß verwendeten Hilfsstoffe usw.

Daneben ist bei den Prozessen, die bei der Herstellung von Zellstoff angewendet werden, darauf zu achten, daß die optimalen papiertechnischen Eigenschaften des Zellstoffs bei der Herstellung auch erreicht und die wichtigen Cellulosekomponenten des Rohfasermaterials erhalten werden, um die maximale Menge an Zellstoff mit den gewünschten Eigenschaften zu gewinnen.

Im Hinblick auf die Kontrolle der bei der Zellstoffherstellung notwendigen chemischen Prozesse dienen meist die Messung des Restligningehalts (z.B. die Kappa-Zahl nach DIN 54 357) sowie die Bestimmung des Abbaugrads der polysaccharidischen Komponenten (z.B. die Viskosität nach SCAN C15:62) als geeignete Parameter zur Koordination der Verfahrensparameter.

Insbesondere die Bestimmung der Viskosität bzw. des Polymerisationsgrads gehört bei der Optimierung der papiertechnischen Eigenschaften von Zellstoffen zu den wichtigen Kriterien für die Auswahl des Zellstoffs.

So sind beispielsweise für bestimmte Papiersorten papiertechnische Eigenschaften des Zellstoffs gewünscht, die nur durch spezielle Rohfasermaterialien und einen geeigneten Herstellungsprozeß erreichbar sind.

Beispielsweise werden für Papiersorten, die leichtgewichtig sein sollen (z.B. 7,0 - 35 g/m<sup>2</sup>) und dabei gute Filtrationseigenschaften für Gase und Flüssigkeiten besitzen (z.B. hochporöse Filterumhüllungspapiere für Zigarettenfilter, Zigarettenpapier, Teebeutelfilterpapiere usw.) oder gute Imprägnierungsfähigkeit besitzen (z.B. elektrolytische Papiere, Faserdarmpapiere usw.), Spezialzellstoffe auf der Basis von Einjahrespflanzen als Faserrohstoff benötigt.

Die Verarbeitung der Pflanzen zu Spezialzellstoff erfolgt dabei allgemein in einer ersten Stufe mittels eines mechanischen und/oder biologischen Prozesses. Hierbei werden die unerwünschten pflanzlichen Teile entfernt. Im biologischen Prozeß werden insbesondere die nicht-cellulosehaltige Komponenten abgebaut und der chemische Aufschluß für den sich anschließenden chemischen Prozeß erleichtert.

Die anschließende Zerkleinerung der Pflanzen in Einzelfasern wird üblicherweise in einem kombinierten chemischen-mechanischen Prozeß vorgenommen.

Bei dem genannten Zerkleineren werden aus dem faserigen Rohmaterial bestimmte Komponenten, d.h. die unerwünschten pflanzlichen Teile, entfernt, wobei es sich bei den entfernten Komponenten um etwa 20 bis sogar 70 Gew.-% der ursprünglichen Masse handeln kann.

Bei dem sich anschließenden ein- oder mehrstufigen Bleichen wird ungebleichter Zellstoff als Halbstoff nach dem Abschluß des Kochprozesses (ca. 50 - 75% der Rohfasern) und der eventuell durchgeführten mechanischen Zerkleinerung einer Behandlung mit Chemikalien mit oxidativem Charakter unterzogen. Ziel des Bleichprozesses ist es hierbei, die Reste von Lignin, farbwirkenden Substanzen, Holocellulose und "Schäben" zumindestens teilweise zu entfernen.

Beim Bleichprozeß wird jedoch abhängig vom Bleichmittel und eingesetztem Verfahren der Polymerisationsgrad des Zellstoffs reduziert. Eine derartige Reduktion während des Bleichprozesses ist jedoch überwiegend unerwünscht, da ein Abbau des Polymerisationsgrades z.B. die Löslichkeit des Zellstoffes, dessen Verhalten in initialem bzw. leicht gemahlenem Zustand und die Imprägnationsfähigkeit der Einzelfasern ändert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Herstellung von gebleichten Spezialzellstoffen anzugeben, bei dem bei gleichbleibendem Weißgrad des Zellstoffs eine deutliche Verringerung des Abbaus des Polymerisationsgrads des Halbstoffs beim Bleichprozeß erreicht wird.

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich erfindungsgemäß aus den in Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung finden sich in den Patentansprüchen 2 bis 9.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß bei Mitverwendung von speziellen Additiven im Rahmen des Bleichprozesses der Abbau des Polymerisationsgrads des Zellstoffs während des Bleichens deutlich geringer ist.

Spezialzellstoff kann erfindungsgemäß entsprechend den angestrebten Eigenschaften aus den verschiedensten Faserstoffen hergestellt werden.

Erfindungsgemäß können zur Herstellung der Spezialzellstoffe geeignete faserspendende Pflanzen wie Flachs (*Linum usitatissimum*), Hanf (*Canabis Sativa*), Jute (*Carchorus olitorius*), Kenaf (*Hibiscus Sabdorriffa*), Sunnhanf (*Cro-*

talaria junicea), Manilahanf (*Musa textilis*), Sisal (*Agave sisalina*), Esparto (*Stipa tenacissima*) usw. verwendet werden.

In einer ersten Stufe der Zellstoffherstellung werden die faserspendenden Pflanzen im Rahmen eines mechanischen oder biologischen Verfahrens oder einer Kombination hiervon von den unerwünschten pflanzlichen Teilen befreit.

In einem weiteren Verfahrensschritt erfolgt dann eine Zerkleinerung der Pflanzen in Einzelfasern in einer chemisch-mechanischen Verfahrensstufe. Zu diesem Zweck werden die bereits mechanisch bzw. biologisch vorbereiteten Fasern mit anorganischen und/oder organischen Chemikalien gekocht und gegebenenfalls mechanisch zerkleinert. Als Beispiel für verwendbare organische Chemikalien zur Beeinflussung des Delignifizierungsprozesses läßt sich beispielsweise Antrachinon nennen. Erfindungsgemäß kann der im Rahmen des Kochprozesses gewonnene Halbstoff aus einem beliebigen Kochprozeß, beispielsweise einem alkalischen Verfahren oder einem Neutralsulfit-Verfahren stammen. Ferner kann es sich erfindungsgemäß bei den verwendeten Halbstoffen um Halbstoffe aus Hartfasern oder Halbstoffe aus Weichfasern handeln.

Der im Rahmen des Kochprozesses gewonnene Halbstoff wird anschließend im Rahmen eines ein- oder mehrstufigen Bleichprozesses gebleicht. Dieses Bleichen erfolgt erfindungsgemäß unter Mitverwendung von Additiven. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei den Additiven um aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare aromatische Kohlenwasserstoffe sind Naphthalin oder Derivate hiervon oder Antrachinon oder Derivate hiervon, insbesondere Antrachinon oder Derivate hiervon, wie z.B. 9,10-Antrachinon.

Die Additive werden erfindungsgemäß gewöhnlich in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, zweckmäßigerweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,55 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Masse an absolut trockenen Fasern, die in der Bleichflotte dispergiert werden soll, zugesetzt.

Allgemein wird beim Bleichprozeß das Bleichen unter Verwendung von Chlor und dessen Derivaten und die chlorfreien Bleichprozesse unter Verwendung anderer besonderer Oxidationsmittel unterschieden.

Eines der ältesten Bleichmittel ist Chlor und dessen Derivate. Da bei einem Bleichen mit Chlor oder dessen Derivaten hiervon organisch gebundene Chlorderivate, die aus Umweltgründen unerwünscht sind, in größeren (bei Verwendung von Chlorgas) oder kleineren (bei Verwendung von Chlordioxid) Mengen entstehen, ist diese Art von Bleichprozeß heute weniger bevorzugt.

Im Hinblick auf die Umwelteinflüsse von organisch gebundenen Chlorderivaten wird folglich heute überwiegend ein Bleichprozeß unter Verwendung chlorfreier Bleichmittel, beispielsweise unter Verwendung von Sauerstoff ( $O_2$ ), Ozon ( $O_3$ ), Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), Peressigsäure ( $C_2H_4O_3$ ) usw., bevorzugt.

Erfindungsgemäß kann es sich bei dem Bleichverfahren um ein ein- oder mehrstufiges Bleichverfahren unter Verwendung von Chlor oder Derivaten hiervon oder um ein ein- oder mehrstufiges chlorfreies Bleichverfahren handeln. Vorzugsweise besteht das chlorfreie Bleichverfahren aus mehreren Bleichstufen.

Erfindungsgemäß ist es bei der Herstellung von Spezialzellstoffen aus Einjahrespflanzen aus technischen und Kostengründen bevorzugt, das Bleichverfahren in einem Aggregat (beispielsweise Bleichbütte, Bleichholländer, usw.) durchzuführen. Auf diese Weise ist es möglich, auf eine Zwischenwäsche zu verzichten.

Die Bleichflotte enthält neben dem Halbstoff verschiedene andere Bestandteile, wie Bleichchemikalien und andere Hilfskomponenten.

Um insbesondere bei chlorfreien Bleichen den Einfluß von Metallen, wie  $Mn^{++}$ ,  $Fe^{++}$  und  $Cu^{++}$ , in Form einer katalytischen Zersetzung der Bleichmittel, beispielsweise von Peroxiden zu vermeiden, können der Bleichflotte beispielsweise Chelatbildner, wie Natrium-diethylentriaminpentaacetat (DTPA), zugesetzt werden. Diese Chelatbildner binden die in der Bleichflotte enthaltenen Metalle und verhindern somit eine katalytische Zersetzung der Bleichmittel.

Zur Bestimmung des Polymerisationsgrads des nach dem Bleichen erhaltenen Zellstoffs stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die Verfahren erfordern jedoch überwiegend einen erheblichen apparativen und Zeitaufwand, so daß sie zur Routineprüfung von Zellstoffen nicht in Frage kommen.

Die einfachste Methode, die eine Bestimmung des Polymerisationsgrads ermöglicht, ist die Messung der Viskosität von Zellstofflösungen mit Hilfe von Kapillarviskosimetern. Eine Ableitung des Polymerisationsgrads aus Viskositätsmessungen stellte schon 1930 Staudinger fest.

$$[\eta] = K_M M$$

Hier bedeuten:

$[\eta]$     Grenzviskosität  
 $K_M$     Konstante  
 $M$       Molmasse

Die Grenzviskosität wird wie folgt definiert:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spez.}}}{c}$$

$$\eta_{\text{spez.}} = \frac{\eta - \eta_0}{c} \quad \text{bzw.} \quad \frac{t - t_0}{c}$$

Hier bedeuten:

- $\eta$  Viskosität einer Zellstofflösung
- $\eta_0$  Viskosität des verwendeten Lösungsmittels
- $t$  Auslaufzeit einer Zellstofflösung im Viskosimeter
- $t_0$  Auslaufzeit eines Lösungsmittels im Viskosimeter
- $c$  Konzentration der Zellstofflösung

Später wurde die Staudinger-Lösung des Zusammenhangs zwischen Viskosität und Molmasse weiter präzisiert (z.B. durch die Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung), wobei jedoch der direkte Zusammenhang der Viskosität mit der Molmasse bestehen blieb. Diese Gesetzmäßigkeit hat folglich in der Praxis durch unterschiedliche Normen (z.B. TAPPI, T206, ISO 5351/1, SCAN C15:62 usw.) breite Anwendung gefunden.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand einiger Beispiele, die die vorliegende Erfindung in keiner Weise einschränken sollen, weiter veranschaulicht.

#### Beispiel 1

Als Halbstoff wurde in Beispiel 1 ungebleichter Zellstoff aus Kenaf- bzw. Abaca-Fasern verwendet. Die Halbstoffsuspension wurde auf die gewünschte Konsistenz eingestellt, mit NaOH auf den gewünschten pH-Wert eingestellt, mit Natriumsilikat gepuffert, erwärmt und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Bleichchemikalie versetzt. Als Additiv wurde Naphthalin bzw. Anthrachinon verwendet in einer Menge von 0,2% Additiv pro kg absolut trockene Fasern. Die Zusammensetzungen der verwendeten Bleichflotten sind im folgenden angegeben:

| Versuch 1                          |        |            |
|------------------------------------|--------|------------|
| Additiv [Typ]                      | 0      | Naphthalin |
| Halbstoff [Typ]                    | Kenaf  | Kenaf      |
| Fasermenge [kg]                    | 7,00   | 7,00       |
| $\text{H}_2\text{O}$ [kg]          | 92,072 | 92,072     |
| NaOH 100%-ig [kg]                  | 0,088  | 0,088      |
| pH                                 | 10,8   | 10,8       |
| Natriumsilikat [kg]                | 0,140  | 0,140      |
| Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]  | 70     | 70         |
| Bleichdauer [h]                    | 3,0    | 3,0        |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ 35%-ig [kg] | 0,700  | 0,700      |

**Versuch 2**

|                                           |        |            |
|-------------------------------------------|--------|------------|
| Additiv [Typ]                             | 0      | Naphthalin |
| Halbstoff [Typ]                           | Abaca  | Abaca      |
| Fasermenge [kg]                           | 7,00   | 7,00       |
| H <sub>2</sub> O [kg]                     | 92,072 | 92,072     |
| NaOH 100%-ig [kg]                         | 0,088  | 0,088      |
| pH                                        | 10,9   | 10,9       |
| Natriumsilikat [kg]                       | 0,140  | 0,140      |
| Temperatur [°C]                           | 70     | 70         |
| Bleichdauer [h]                           | 3,0    | 3,0        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%-ig [kg] | 0,700  | 0,700      |

**Versuch 3**

|                                           |        |             |
|-------------------------------------------|--------|-------------|
| Additiv [Typ]                             | 0      | Antrachinon |
| Halbstoff [Typ]                           | Kenaf  | Kenaf       |
| Fasermenge [kg]                           | 7,00   | 7,00        |
| H <sub>2</sub> O [kg]                     | 92,072 | 92,072      |
| NaOH 100%-ig [kg]                         | 0,088  | 0,088       |
| pH                                        | 10,8   | 10,8        |
| Natriumsilikat [kg]                       | 0,140  | 0,140       |
| Temperatur [°C]                           | 70     | 70          |
| Bleichdauer [h]                           | 3,0    | 3,0         |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%-ig [kg] | 0,700  | 0,700       |

**Versuch 4**

|                       |        |             |
|-----------------------|--------|-------------|
| Additiv [Typ]         | 0      | Antrachinon |
| Halbstoff [Typ]       | Abaca  | Abaca       |
| Fasermenge [kg]       | 7,00   | 7,00        |
| H <sub>2</sub> O [kg] | 92,072 | 92,072      |
| NaOH 100%-ig [kg]     | 0,088  | 0,088       |
| pH                    | 11,0   | 11,0        |
| Natriumsilikat [kg]   | 0,140  | 0,140       |
| Temperatur [°C]       | 70     | 70          |

# EP 0 881 326 A1

(fortgesetzt)

| Versuch 4                                 |       |       |
|-------------------------------------------|-------|-------|
| Bleichdauer [h]                           | 3,0   | 3,0   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%-ig [kg] | 0,700 | 0,700 |

Nach Ablauf der Bleiche wurde kein freies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mehr festgestellt, d.h. das gesamte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war während des Bleichprozesses verbraucht worden. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

| Ergebnisse                       |              |             |
|----------------------------------|--------------|-------------|
| Versuch 1                        | ohne Additiv | mit Additiv |
| Weißegrad (%)                    | 63,0         | 63,4        |
| Viskosität (dm <sup>3</sup> /kg) | 513          | 610         |
| Versuch 2                        | ohne Additiv | mit Additiv |
| Weißegrad (%)                    | 80,0         | 80,3        |
| Viskosität (dm <sup>3</sup> /kg) | 1273         | 1520        |
| Versuch 3                        | ohne Additiv | mit Additiv |
| Weißegrad (%)                    | 69,3         | 70,1        |
| Viskosität(dm <sup>3</sup> /kg)  | 683          | 759         |
| Versuch 4                        | ohne Additiv | mit Additiv |
| Weißegrad (%)                    | 81,4         | 81,2        |
| Viskosität (dm <sup>3</sup> /kg) | 1463         | 1787        |

Die Viskositätsmessungen wurden dabei mit Hilfe des oben beschriebenen Kapillarviskosimeters durchgeführt. Es zeigte sich, daß in allen Fällen bei Mitverwendung der Additive ein deutlich niedrigerer Viskositätsabfall bei vergleichbarem Weißegrad erreicht wurde. Diese positive Wirkung läßt sich, wie im Beispiel gezeigt wird, sowohl mit Hart- als auch mit Weichfasern erreichen.

## Beispiel 2

Um zu zeigen, daß kein Einfluß des Kochprozesses auf das erfindungsgemäße Bleichverfahren vorhanden ist, wurde ungebleichter Halbstoff aus einem alkalischen Antrachinon-Verfahren und ungebleichter Halbstoff aus einem Neutralsulfit-Antrachinon-Verfahren einem erfindungsgemäßen Bleichverfahren gemäß Beispiel 1 unterzogen. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

| Ergebnisse                       |           |      |                             |      |
|----------------------------------|-----------|------|-----------------------------|------|
| Ungebl. Halbstoff<br>[gekocht]   | Na + A.Q. |      | Na + SO <sub>3</sub> + A.Q. |      |
| Additiv [Typ]                    | 0         | A.Q. | 0                           | A.Q. |
| Weißegrad [%]                    | 72,1      | 71,8 | 73,2                        | 73,8 |
| Viskosität [dm <sup>3</sup> /kg] | 740       | 884  | 621                         | 811  |

Es zeigt sich, daß der Kochprozeß keinen Einfluß auf das erfindungsgemäße Bleichverfahren besitzt.

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reduzierung des Abbaus von Cellulose und Derivaten hiervon bei der Herstellung von gebleichten Spezialzellstoffen aus Einjahrespflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Bleichprozeß Additive zugefügt werden, die nicht mit dem Halbstoff, den Bleichchemikalien und anderen Komponenten der Bleichflotte reagieren, aber den Abbau von Cellulose und den Derivaten hiervon mindern.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den verwendeten Additiven um aromatische Kohlenwasserstoffe handelt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den verwendeten Additiven um Naphthalin oder Derivate hiervon handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den verwendeten Additiven um Anthrachinon oder Derivaten hiervon handelt.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen vollkommen chlorfreien Bleichprozeß handelt.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Halbstoffen um Halbstoffe aus Hartfasern (wie z.B. Abaca, Sisal, usw.) handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Halbstoffen um Halbstoffe aus Weichfasern (wie z.B. Jute, Kenaf, usw.) handelt.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 0,001 - 10 Gew.-% Additiv, bezogen auf die Masse an absolut trockenen Fasern, die in der Bleichflotte dispergiert werden soll, zugegeben werden.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 - 1 Gew.-% Additiv, bezogen auf die Masse an absolut trockenen Fasern, die in der Bleichflotte dispergiert werden soll, zugegeben werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 - 0,55 Gew.-% Additiv, bezogen auf die Masse an absolut trockenen Fasern, die in der Bleichflotte dispergiert werden soll, zugegeben werden.
- 40 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbstoffe in einem Alkali-Antrachinon-Verfahren vor dem Bleichprozeß gekocht wurden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbstoffe vor dem Bleichprozeß in einem Neutralsulfit-Antrachinon-Verfahren gekocht wurden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 8710

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                 |                                                       |                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                             | Betrifft Anspruch                                     | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | DE 843 807 C (SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-MÉTALLURGIE ET DES A. E. D'UGINE) 14.Juli 1952<br>* das ganze Dokument *<br>& US 2 367 771 A<br>---                                                           | 1,7                                                   | D21C9/10                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 2 478 379 A (DODSON ALFRED M.) 9.August 1949<br>* das ganze Dokument *<br>---                                                                                                                                | 1,7                                                   |                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 4 295 928 A (BRESLIN MICHAEL D)<br>* das ganze Dokument *<br>---                                                                                                                                             | 1,4,8-10                                              |                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8609<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class E19, AN 86-059929<br>XP002045045<br>& JP 61 012 992 A (OJI PAPER CO) ,<br>21.Januar 1986<br>* Zusammenfassung *<br>--- | 1,3-5                                                 |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 4 248 663 A (KUBES GEORGE J ET AL)<br>* Zusammenfassung *<br>---                                                                                                                                             | 11                                                    | D21C                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | WO 95 33884 A (MAC MILLAN BLOEDEL LTD)<br>---                                                                                                                                                                   |                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 5 529 662 A (TAN ZHENG ET AL)<br>---                                                                                                                                                                         |                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 4 487 656 A (ALLAN G GRAHAM)<br>---                                                                                                                                                                          |                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 4 372 811 A (SAMUELSON HANS O ET AL)<br>---                                                                                                                                                                  |                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 4 298 428 A (BRESLIN MICHAEL D ET AL)<br>---                                                                                                                                                                 |                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | WO 92 20857 A (CALL HANS PETER)<br>-----                                                                                                                                                                        |                                                       |                                         |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                 |                                                       |                                         |
| Recherchenort<br><b>MÜNCHEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche<br><b>29.Oktober 1997</b> | Prüfer<br><b>Nestby, K</b>              |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |                                                                                                                                                                                                                 |                                                       |                                         |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)