



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 070 784 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int. Cl.⁷: **D21C 9/08, D21C 9/10**

(21) Anmeldenummer: **00114924.4**

(22) Anmeldetag: **18.07.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **23.07.1999 DE 19934607**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

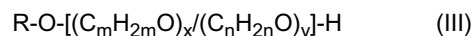
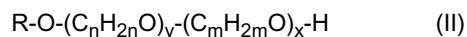
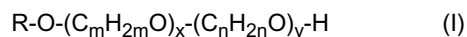
(72) Erfinder:
• **Dr.Oetter, Günter
D-67227 Frankenthal (DE)**

• **Dr.Potthoff-Karl, Birgit
D-67061 Ludwigshafen (DE)**
• **Dr.Gümbel, Helmut
D-67814 Dannenfels (DE)**
• **Dr.Jäger, Hans-Ulrich
D-67434 Neustadt (DE)**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Hilfsmittel und Verfahren zur Reinigung und zum Bleichen von Zellulose-Pulpe**

(57) Beschrieben wird die Verwendung von Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III



worin R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 13 bis 24, vorzugsweise 13 bis 18 C-Atomen steht, m die Zahl 2 und n die Zahlen 3 oder 4 bedeutet, x für eine Zahl von 1 bis 20 und y für eine Zahl von 1 bis 14 steht, als Hilfsmittel bei der Behandlung von Zellulose-Pulpe zum Zweck der Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und/oder zum Zweck des Bleichens.

Beschrieben werden ferner Zubereitungen dieser Hilfsmittel sowie ein Verfahren zum Reinigen und/oder Bleichen von Zellulose-Pulpe unter Einsatz dieser Hilfsmittel.

EP 1 070 784 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III



worin R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 13 bis 24, vorzugsweise 13 bis 18 C-Atomen steht, m die Zahl 2 und n die Zahlen 3 oder 4 bedeutet, x für eine Zahl von 1 bis 20 und y für eine Zahl von 1 bis 14 steht, als Hilfsmittel bei der Behandlung von Zellulose-Pulpe zum Zweck der Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und/oder zum Zweck des Bleichens. Die Erfindung betrifft ferner Zubereitungen dieser Hilfsmittel sowie ein Verfahren zum Reinigen und/oder Bleichen von Zellulose-Pulpe unter Einsatz dieser Hilfsmittel.

[0002] Zellstoff ist eine weiche, faserige Masse aus teilweise abgebauter Zellulose, die in vielen Bereichen der Technik in sehr großen Mengen eingesetzt wird. Zellstoff dient beispielsweise zur Herstellung von Papier, Chemiefasern (Acetatseide), als Füll- und Verstärkungsmaterial in Kunststoffen und zur Herstellung vieler Industriehilfsmittel. Die Weltproduktion von Zellstoff betrug 1995 ca. 138 Millionen Tonnen. Die weitaus überwiegende Menge des Zellstoffs wird zur Papierherstellung benötigt. Zellstoff wird vorzugsweise aus Holz, aber auch aus Stroh und anderen, Cellulose enthaltenden landwirtschaftlichen Abfallprodukten durch Abtrennen der Cellulose von den in dem pflanzlichen Ausgangsmaterial enthaltenen Begleitstoffen gewonnen.

[0003] Zur Herstellung des Zellstoffs aus Holz wird dieses zunächst geschnitzelt und die Schnitzel in einem Druckkocher, dem sog. Digester, bei ca. 130 bis 150° C mit Natronlauge und Natriumsulfid oder mit Alkalihydrogensulfid-Lösung behandelt um Lignin und andere teerige bzw. harzige makromolekulare Inhaltsstoffe des Holzes abzubauen und so in eine wasserlösliche oder zumindest dispergierbare Form zu überführen.

[0004] Bei diesem Prozess wird Pulpfaser als feste Phase im Gemisch mit einer schwarzen Flüssigkeit erhalten, von der sie durch die sog. brown-stock-Wäsche abgetrennt wird. Diese Waschoperation erfolgt in der Regel in mehreren hintereinander geschalteten Drehtrommel-Wäschern, in denen die Masse mehrfach im Gegenstrom mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Waschoperationen trockengesaugt wird, sodaß am Anfang der Waschstraße eine hochkonzentrierte, wäßrige Ablauge und am Ende der Waschstraße ein möglichst teer- und ligninarmer Rohzellstoff erhalten wird.

[0005] Die Reinheit des Rohzellstoffes genügt in den meisten Fällen nicht für die technische Weiterverarbeitung. Er wird daher in der Regel einer weiteren Reinigungsoperation, der sog. Zellstoffbleiche unterworfen, deren Ziel es ist, Harze, Fettsäuren und Triterpene aus dem Zellstoff zu eliminieren, damit die Bildung klebriger Verunreinigungen und Ablagerungen bei der Papierherstellung so gering wie möglich bleibt. Bei der Zellstoffbleiche werden die noch vorhandenen natürlichen, harzigen Verunreinigungen, die in ihren Molekülen meist ungesättigte Gruppen aufweisen, durch die Einwirkung von Oxidationsmitteln in Verbindungen überführt, die in Wasser besser löslich oder zumindest besser dispergierbar sind als die ursprünglichen Verunreinigungen und somit durch alkalische Medien besser extrahiert werden können.

[0006] Als Oxidationsmittel werden in der Technik meist Chlor, Chlordioxid, Peroxide, wie Peroxodisulfat und Peroxomonoschwefelsäure, oder Sauerstoff und Ozon eingesetzt.

[0007] Es ist üblich, bei den oben beschriebenen Schritten der Zellstofffabrikation Hilfsmittel einzusetzen, denen sehr unterschiedliche Aufgaben zufallen. So kann beispielsweise gemäß der EP-B-0631 010 bei der brown-stock-Wäsche die Entfernung von Lignin und Aufschlußchemikalien erleichtert werden, wenn bei der Wasch- oder Aufschlußoperation Polyalkoxy-, alkyl-, aryl- oder aralkylsulfate zugesetzt werden.

[0008] Nach den Angaben der EP-A-0 709 521 kann der Wascheffekt bei der brown-stock-Wäsche dadurch verbessert werden, daß man alkoxylierte Alkyl- oder Alkylarylcarbonsäuren oder -Carbonsäureamide in Kombination mit Entschäumern einsetzt, die zu einer Verminderung des Wasser-Rückhaltevermögens des Pulpekuchens führen.

[0009] Aus der US-A-3,909,345 ist es bekannt, den Aufschluß des Holzes im Digester in Gegenwart von blockalkoxylierten Di- bis Hexahydroxyverbindungen, wie z.B. Glycolen (Diolen), Glycerin, Sorbit, Hexit oder von blockalkoxylierten Aminen oder Polyaminen durchzuführen. Dabei soll sich eine Erhöhung der Pulpe-Ausbeute ergeben ohne daß sich die Helligkeit oder die Festigkeit der Pulpefasern verschlechtert.

[0010] Aus dem Derwent-Abstract der JP-A-05 186 987 ist es bekannt, das Bleichen von Zellulose-Pulpe in Gegenwart von alkoxylierten Polyhydroxyverbindungen, wie Ethylenglycol, Butandiol, Glycerin, Pyrogallol, oder von polyalkoxylierten aliphatischen, gesättigten einwertigen C₁ bis C₁₀ - Alkoholen auszuführen um einen hohen Bleicheffekt ohne Reduzierung der Festigkeit der Pulpe-Fasern zu erreichen.

[0011] Aus dem Derwent-Abstract der JA-71 24 721-R ist es bekannt, das Bleichen von Zellulose-Pulpe in Gegenwart von Verbindungen der Formel $\text{AO}-(\text{RO})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ auszuführen, wobei A ein aromatischer Rest oder ein C_5 bis C_7 Alkylrest, und R C_3 bis C_4 - Alkyl ist. Der Zusatz soll helfen, Probleme mit klebrigen Abscheidungen (pitch) zu vermeiden ohne selbst zu schäumen. Verbindungen dieser Formel, in denen A der Rest eines aliphatischen C_1 bis C_4 -Alkohols ist, werden für den gleichen Zweck auch in der japanischen Druckschrift JA 76 031 283 empfohlen. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und der damit korrelierenden geringen Grenzflächenaktivität sind solche Verbindungen mit kurzer Alkylkette zur Entfernung organischer Verunreinigungen nicht geeignet.

[0012] Nach der JP-A-05 051 889 (Derwent-Zitat) soll der Zusatz einer Kombination von nichtionischen Detergentien und EDTA bei der Zellulosepulpe-Bleiche zu einer Verminderung der Abwassermenge führen. Als nichtionische Detergentien werden hierbei polyalkoxylierte Alkohole, und Polyalkoxylate von Estern höherer Fettsäuren oder von Sorbit-Fettsäureestern eingesetzt.

[0013] Gemäß der JP-A-50 101 602 (CA-Zitat) werden Mischungen von a) Addukten primärer oder sekundärer C_9 bis C_{22} -Alkohole mit 6 bis 15 Mol Ethylenoxid und b) Polyethylen-polypropylenglycol-alkyläthern im Mischungsverhältnis 98:2 bis 70:30 als Dispergiermittel bei der Herstellung von Pulpefasern mit niedrigem Harzgehalt eingesetzt.

[0014] Die EP-A-0 177 113 betrifft ein Verfahren zur Befreiung von roher Pulpe von den darin enthaltenen Resten von Kochchemikalien. Bei diesem Verfahren wird aus der Pulpe eine Fasermatte geformt, in die und durch die eine Dispergiermittellösung gepreßt wird. Als Dispergiermittel wird dabei eine Kombination eines nichtionischen substituierten Oxyethylenglycols, und eines niedermolekularen Polyelektrolyts eingesetzt. Als nichtionisches Mittel dient vorzugsweise $\text{R}(\text{Ar})_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m-\text{Y}$, worin a 0 oder 1, Ar ein einkerniger aromatischer Rest, R eine gesättigte aliphatische Gruppe mit mehr als 6 C-Atomen ist. n ist eine Zahl von 3 bis 50, m eine Zahl von 0 bis 50. Als Polyelektrolyte kommen Maleinsäure-Vinylacetat-Copolymere oder Polyacrylate mit Molgewichten von 500 bis 25000 zum Einsatz.

[0015] In der WO 82/00039 wird vorgeschlagen, nonionische oberflächenaktive Mittel, die Ethylen- und Propylenoxid-Blöcke enthalten, und die eine hydrophobe Endgruppe und eine Hydroxylendgruppe aufweisen, als Entschäumer bei der Pulpe und Papierherstellung einzusetzen. Die Ethylenoxidblöcke enthalten 3 bis 20 EO-Einheiten, die Propylenoxidblöcke 15 bis 60 PO-Einheiten, der hydrophobe Rest kann C_6 bis C_{18} - Alkylphenyl oder C_6 bis C_{18} - Alkyl sein.

[0016] Aus der WO 97/06304 ist ein zweistufiges Verfahren zum Bleichen von Zellulose-Pulpe bekannt, bei dem in der ersten Stufe mit chlorhaltigen Bleichmitteln und in der zweiten Stufe mit Sauerstoff oder Peroxiden gearbeitet wird, wobei in der zweiten Stufe Verbindungen der Formeln 1, 2 und/oder 3



zugemischt werden. Die Zusätze bewirken, daß man in der ersten Verfahrensstufe mit geringeren Mengen des chlorhaltigen Bleichmittels arbeiten kann und daß man in der Sauerstoff-Bleichstufe mit weniger Entschäumer auskommt.

[0017] In den Formeln bedeuten R^1 verzweigtes C_6 bis C_{12} Alkyl, A Propylen, Butylen oder Phenylethylen, R^2 gegebenenfalls verzweigtes C_6 bis C_{12} Alkyl, R^3 H, Methyl, Ethyl oder verzweigtes C_3 bis C_{12} Alkyl, und X Phenyl. m steht für eine Zahl von 4 bis 15, n für 0 bis 4, p für 0 bis 3, q für 0,1 bis 4, t für 1 bis 5 und r für 0 bis 4. Die Addukte in den eckigen Klammern können eine statistische oder eine blockförmige Struktur haben.

[0018] Die als Hilfsmittel bei der Zellstoffherstellung eingesetzten bekannten Tenside auf der Basis alkoxylierter Alkanole weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So sind insbesondere die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Oberflächenspannung, Netzvermögen und Schaumverhalten und insbesondere eine anwendungstechnisch günstig ausgewogene Kombination dieser Eigenschaften, die zu einer Reduzierung der Extraktstoffe in Holz und Zellstoff führt, verbesserungsbedürftig. Auch weisen die bekannten Mittel meist ein relativ hohes ökotoxikologisches Gefährdungspotential, insbesondere gegenüber aquatischen Organismen, auf.

[0019] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Tenside für den Einsatz bei der Zellstoffbleiche bereitzustellen, die die geschilderten Nachteile nicht mehr oder zumindest in erheblich verringerten Ausmaß aufweisen.

[0020] Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III



worin R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 13 bis 24, vorzugsweise 13 bis 18, C-Atomen steht,

m für die Zahl 2 und n für die Zahlen 3 oder 4 steht,

x unabhängig von y für eine Zahl von 1 bis 20 steht,

y unabhängig von x für eine Zahl von 1 bis 14, vorzugsweise für eine Zahl kleiner als 10 steht,

- 5 als Hilfsmittel bei der Behandlung von Zellulose-Pulpe zum Zweck der Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und/oder zum Zweck des Bleichens.

[0021] In den Verbindungen der Formel III können die in der eckigen Klammer angegebenen Glieder $-C_mH_{2m}O-$ und $-C_nH_{2n}O-$ statistisch oder blockweise verteilt sein.

- 10 **[0022]** Die Zahlenwerte x und y geben den Alkoxylierungsgrad der Verbindung R-OH an. Sie stellen Mittelwerte aus allen in einer Substanzprobe enthaltenen Einzelverbindungen dar. Sie müssen daher nicht notwendigerweise exakt ganze Zahlen sein.

- 15 **[0023]** Zweckmäßigerweise ist der aliphatische Kohlenwasserstoffrest R frei von Doppelbindungen, stellt somit einen Alkylrest dar. Dieser kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt sind verzweigte Reste R mit 1 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, Verzweigungsstellen. Bevorzugte, an den Verzweigungsstellen an die Hauptkette gebundene Substituenten sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl und Ethyl.

[0024] Vielfach handelt es sich bei den Resten R um ein Gemisch von Alkylketten mit unterschiedlicher Anzahl von C-Atomen und/oder von Alkylketten mit gleicher Anzahl, jedoch unterschiedlicher Anordnung der C-Atome, d.h. von isomeren Alkylketten. Insbesondere liegen verzweigte Reste R in der Regel als Gemische verschiedener Isomere und/oder Homologe vor.

- 20 **[0025]** Beispiele für solche, aus technischen und/oder ökonomischen Gründen vorteilhafte Gemische sind Gemische aus C_{16} - und C_{18} -Alkoholen, Gemische aus C_{13} - und C_{15} -Alkoholen, Gemische aus C_{14} - und C_{15} -Alkoholen sowie, besonders bevorzugt, Gemische aus isomeren C_{13} -Alkoholen.

- 25 **[0026]** Ein besonders bevorzugtes Alkoholgemisch mit der Bezeichnung iso-Tridecanol (iso-Tridecylalkohol) ist synthetischen Ursprungs und wird in bekannter Weise durch Oligomerisierung geeigneter niederer Olefinbausteine und anschließende Oxosynthese (Hydroformylierung) hergestellt. Zur Herstellung dieses Alkoholgemisches kann man beispielsweise Isobutylen, 1-Butylen, 2-Butylen oder Gemische hieraus katalytisch trimerisieren, Propylen tetramerisieren oder 2-Methyl-1-penten katalytisch dimerisieren. Die so erhältlichen C_{12} -Olefine werden dann zu den homologen C_{13} -Alkoholen, beispielsweise mittels CO und H_2 an einem geeigneten Katalysator, umgesetzt.

- 30 **[0027]** Wie aus den Formeln I, II und III ersichtlich ist, kann die an R gebundene Polyetherkette aus Blöcken von Ethylenoxid- und Propylenoxid- oder Butylenoxidresten bestehen oder aus einer statistischen Anordnung dieser verschiedenen Glieder. Bei der blockweisen Anordnung kann entweder der Ethylenoxidblock unmittelbar an R-O-, und der Propylenoxid- bzw. Butylenoxidblock an den Ethylenoxidblock gebunden, oder es kann umgekehrt der Propylenoxid- bzw. Butylenoxidblock unmittelbar an R-O-, der Ethylenoxidblock dann an den Propylenoxid- bzw. Butylenoxidblock gebunden sein.

- 35 **[0028]** Durch diese Anordnung wird ein besonders günstiger Wert der Amphiphilie erreicht, der zur Folge hat, daß beim Bleichen von Zellstoffpulpe die Schaumbildung in Grenzen gehalten wird und damit ein störungsfreies, bequemes Arbeiten möglich ist und daß gleichzeitig eine überraschend gute Extraktion der Pulpe-Verunreinigungen erzielt wird. Aufgrund ihrer guten dispergierenden und benetzenden Eigenschaften erleichtern die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III die Ablösung bzw. Extraktion der Pulpe-Verunreinigungen von bzw. 40 aus der Pulpe-Masse und verhindern wirksam eine Redeposition von Verunreinigungen auf der Pulpe-Masse und an Geräteteilen während des Extraktionsprozesses. Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß die Zellstofffasern durch Verwendung der Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III nicht geschädigt werden.

[0029] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III sind biologisch leicht abbaubar und toxikologisch weitgehend unbedenklich.

- 45 **[0030]** Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formeln I, II und III erfolgt in an sich bekannter Weise in zwei Schritten durch Umsetzung von Hydroxyverbindungen der Formel R-OH, entweder zunächst mit der gewünschten Molmenge Ethylenoxid und anschließend mit der gewünschten Menge Propylen- oder Butylenoxid, oder zunächst mit der gewünschten Menge Propylen- oder Butylenoxid, und anschließend mit der gewünschten Molmenge Ethylenoxid, oder durch gleichzeitige Umsetzung der Hydroxyverbindungen der Formel R-OH 50 mit den gewünschten Mengen Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid.

- [0031]** Die Alkoxylierung wird zweckmäßigerweise durch basische oder neutrale Katalysatoren, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkalialkoholate oder Verbindungen mit Schichtgitter, beispielsweise ggf. modifizierten Hydrotaicit oder Bentonit, katalysiert, die in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge der OH-Gruppen, zugesetzt werden. Ferner empfiehlt es sich, die Additionsreaktion bei Temperaturen von etwa 70 bis etwa 220°C, vorzugsweise von 90 bis 150°C, im geschlossenen Gefäß auszuführen. Außerdem ist es sehr zweckmäßig, 55 wasserfrei zu arbeiten, um die Bildung größerer Anteile von unerwünschten Nebenprodukten zu vermeiden. (Vergl. z.B. G.Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. **66**, (1966), S. 180) Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit einem Inertgas verdünnt werden, um eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddi-

tion der Verbindung zu erreichen.

[0032] Technisch besonders zweckmäßig ist dabei der Einsatz solcher Ausgangsverbindungen R-OH, die sich durch Oxosynthese von Olefinen herstellen lassen, die ihrerseits durch Dimerisierung, Trimerisierung bzw. Tetramerisierung von Olefinen mit 7 bis 3 C-Atomen erhalten werden.

[0033] Beispiele für derartige Verbindungen der Formel R-OH, die sich zur Herstellung von erfindungsgemäß einzusetzenden Wirkstoffen der Formeln I, II und III eignen, sind Alkanole mit 3 bis 4 Verzweigungen an denen insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen gebunden sind, wie 2,4,6,8-Tetramethyl-nonanol-1, 3,4,6,8-Tetramethyl-nonanol-1 oder 5-Ethyl-4,7-dimethyl-nonanol-1.

[0034] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III werden den wäßrigen Bleichflotten in relativ geringer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu bleichenden Zellstoffmasse, zugesetzt.

[0035] Selbstverständlich können den Bleichflotten Einzelverbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III zugesetzt werden. Es ist jedoch in der Regel anwendungstechnisch und ökonomisch vorteilhafter, Gemische von mehreren Verbindungen dieser Formeln zu verwenden, insbesondere solche Gemische, wie sie bei ihrer Herstellung aus technisch gut zugänglichen Ausgangsmaterialien anfallen.

[0036] Außerdem werden in der Technik den Bleichflotten weitere aus dem Stand der Bleichtechnik bekannte Zusätze, wie z.B. Netzmittel, Emulgatoren, Solubilisatoren, Oxydationskatalysatoren und -Aktivatoren, Schmutztragemittel, Adsorbentien und dgl. zugesetzt. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, Zubereitungen der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen herzustellen, die derartige bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe für die Zellstoffbleiche und einen für bequeme Dosierung geeigneten Anteil der Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III enthalten. Zweckmäßigerweise enthalten diese Zubereitungen 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, Wirkstoffe der Formeln I und/oder II und/oder III.

[0037] Diese Zubereitungen, die ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, haben den weiteren Vorteil, daß sie in den wäßrigen Bleichlösungen leicht und auch ohne maschinelle Hilfe gleichmäßig verteilt werden können, was ihre Anwendung entscheidend vereinfacht. Hierbei ergibt sich als ein weiterer praktischer Vorteil der Verbindungen der Formel I, daß sie mit anderen Zusätzen der Bleichflotten ausgezeichnet verträglich sind.

[0038] Die in den Zubereitungen enthaltenen Netzmittel dienen dazu, eine gleichmäßige Benetzung und Durchdringung der Pulpfasern mit der Bleichflotte zu erreichen. Besonders geeignet sind Niotenside, Ethoxylierungsprodukte von Fettalkohol- oder Fettamin-Gemischen mit 10 bis 18 C-Atomen mit 5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15 Mol Ethylenoxid. Besonders bevorzugt sind Additionsprodukte von im Mittel ca. 12 Ethylenoxid-Einheiten an Fettamine bestehend im wesentlichen aus C₁₂- bis C₁₄-Komponenten (Kokosfettamin). Weitere für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignete Netzmittel sind beispielsweise Tetraalkylammoniumverbindungen mit mindestens einem langkettigen (C₈ bis C₂₅) und, vorzugsweise, mindestens einem kurz-kettigen (C₁ bis C₄) Alkylrest, sowie 1-(Hydroxy- oder Aminoniederalkyl)-2-höheralkyl-imidazoline, worin die Niederalkylgruppen 2 bis 4 C-Atome und die Höheralkylgruppen 10 bis 25 C-Atome aufweisen, C₈-C₂₂ - Alkylester-quats, C₈-C₂₅ - alkylsubstituierte Amine und Oligoamine mit 2 - 4 Aminogruppen.

[0039] Emulgatoren dienen dazu, die erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffe der Formeln I und/oder II und/oder III in den erfindungsgemäßen Zubereitungen gleichmäßig zu verteilen und die erhaltenen Emulsionen und Dispersionen über lange Zeit und auch bei niedrigen und höheren Temperaturen zu stabilisieren. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Fettamin-Gemischen mit 10 bis 18 C-Atomen mit durchschnittlich 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3 Mol Ethylenoxid sowie Salze, insbesondere Formiate oder Acetate dieser alkoxylierten Amine, ferner aromatische Alkoxyate z.B. alkoxyliertes p-Nonylphenol mit 2-4 Ethylenoxid-einheiten.

[0040] Als Netzmittel und Emulgatoren sind ferner zum Beispiel alkoxylierte C₁₀ - C₂₅ Fett- oder Oxoalkohole geeignet, die durch Umsetzung der Alkohole mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxyd und/oder 1 bis 10 Mol Propylenoxid und/oder 1 bis 5 Mol Butylenoxid erhalten werden. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymerisate von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid mit einem Anteil an Ethylenoxideinheiten von unter 30 Gew.-%.

[0041] Die in den Zubereitungen enthaltenen wassermischbaren Lösungsmittel dienen als Lösungsvermittler, gelegentlich auch "Kupplungsmittel" oder "Solubilisatoren" genannt. Sie stabilisieren die erfindungsgemäßen Zubereitungen und tragen dazu bei, Ausfällungen beim Verdünnen derselben mit Wasser auf die Anwendungskonzentration zu verhüten. Damit unterstützen sie die Wirkung der Emulgatoren. Weiterhin dienen sie der Viskositätseinstellung der Zubereitungen. Geeignete Solubilisatoren sind z.B. wasserlösliche Glykole, Polyglykole, Monoalkylglykole, Monoalkylpolyglykole, Dialkylglykole oder Dialkylpolyglykole, wobei die Polyglykole 2 bis 10 Ethylenoxid-, Propylenoxid- und/oder Butylenoxideinheiten in statistischer oder in blockweiser Verteilung enthalten können und die Alkylgruppen 1 bis 6 C-Atome aufweisen. Weitere Beispiele für derartige Lösungsvermittler sind niedermolekulare Alkanole oder Alkandiole, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, deren Niederalkylcarbonsäureester oder Glycol-monoether wie zum Beispiel Ethanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, Glykol, Diglycol, Monobutylglycol oder Monobutylidiglycol, Propylenglycol-monobutylether, und n- oder iso-Butylacetat.

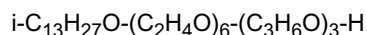
[0042] Vorzugsweise werden als Lösungsvermittler Mono-C₁ bis C₄-alkylglykole eingesetzt, insbesondere Mono-butylglykol.

[0043] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Bleich- und Reinigungsverfahren für Zellulose-Pulpe, bei dem die Pulpe in an sich bekannter Weise in wäßrigem alkalischem Medium bei erhöhter Temperatur mit Oxydationsmitteln behandelt wird, wobei erfindungsgemäß in Gegenwart von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Zellulose, einer oder mehrerer der Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III gearbeitet wird.

[0044] Das folgende Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Erfindung.

Beispiel 1

[0045] 120 g absolut trockener (Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz) ungebleichter Zellstoff werden in einem druckfesten Reaktor mit einem Gemisch aus Wasser, NaOH und einem erfindungsgemäß einzusetzenden Tensid der Formel



versetzt und nach dem Verschließen des Reaktors mit Sauerstoff beaufschlagt. Der pH-Wert während der Bleiche beträgt 11,5. Die sonstigen Bedingungen sind der folgenden Liste zu entnehmen:

Temperatur:	90°C
Dauer:	60 min.
Stoffdichte:	10% (d.h. Flotte zu Zellstoff 9:1)
Zellstoffmenge:	120 g
NaOH:	1,72 Gew.-%, bez. auf Zellstoff
Tensid:	0,1 Gew.-%, bez. auf Zellstoff
Sauerstoff:	4 bar.

Vergleichsbeispiel 1a

[0046] Das Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß der Bleichflotte kein Tensid zugesetzt wird.

Das im Beispiel erfindungsgemäß eingesetzte Tensid wurde wie folgt hergestellt:

[0047] In einem Autoklaven werden 200 g i-Tridecanol (1 Mol) zusammen mit 0,2 g KOH als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Bei 110 bis 120°C werden kontinuierlich 264 g Ethylenoxid (6 Mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 1 Std. bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann werden bei 130 bis 140°C 174 g Propylenoxid (3 Mol) zugegeben. Anschließend läßt man 2 Stdn. bei dieser Temperatur nachreagieren. Man erhält 638 g des in Beispiel 1 eingesetzten Tensids.

Analyse der Versuchsergebnisse

Die bei den Versuchen 1 und 1a erhaltenen Zellstoffproben werden wie folgt analysiert:

[0048] Die acetonlöslichen Anteile der Zellstoffprobe werden in Anlehnung an ISO 14453 mittels eines halbautomatischen Extraktors (VELP Scientifica, Typ SER 148) extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons werden die Extraktstoffe mit Natriummethylat in methanolischer Lösung umgeestert, mit Natriumdihydrogenphosphat angesäuert und mit Methyl-t-butylether extrahiert. Danach werden die Extrakte mit Diazomethan verestert und in Gegenwart von Pyridin silyliert. Die Analyse erfolgt mittels Kapillar-Gaschromatographie (GC/FID).

[0049] Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

Angegeben sind die Extraktstoffgehalte im Zellstoff in [mg/kg Zellstoff]; in Klammern Prozent Extraktstoffgehalt, bezogen auf die ursprünglich im Zellstoff enthaltene Menge.			
Extraktstoff	Ungebleichte Probe	Referenz ohne Tensid	Erfindungsgemäß mit i-C ₁₃ (EO) ₆ (PO) ₃
Palmitinsäure	627 (100 %)	97 (15 %)	55 (10 %)
Linolsäure	3077 (100 %)	75 (2,5 %)	33 (1 %)
Stearinsäure	357 (100 %)	64 (18 %)	43 (12 %)
Nonadecansäure	36 (100 %)	10 (28 %)	5 (14 %)
Arachinsäure	195 (100 %)	33 (17 %)	7 (3 %)
Heneicosansäure	52 (100 %)	13 (25 %)	6 (11 %)
Isopimarsäure	682 (100 %)	32 (5 %)	0 (0 %)
Neoabietinsäure	208 (100 %)	29 (14 %)	20 (10 %)
Campesterol	17 (100 %)	10 (59 %)	0 (0 %)
Betulin (Triterpen)	4039 (100 %)	772 (19 %)	497 (12 %)

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III



worin R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 13 bis 24 C-Atomen steht,
 m für die Zahl 2 und n für die Zahlen 3 oder 4 steht,
 x unabhängig von y für eine Zahl von 1 bis 20 steht,
 y unabhängig von x für eine Zahl von 1 bis 14 steht,

als Hilfsmittel bei der Behandlung von Zellulose-Pulpe zum Zweck der Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und/oder zum Zweck des Bleichens.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III eingesetzt werden, in welcher der aliphatische Kohlenwasserstoffrest R frei von Doppelbindungen ist.

3. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III eingesetzt wird, in welcher der aliphatische Kohlenwasserstoffrest R verzweigt ist.

4. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III eingesetzt wird, in welchen der aliphatische Kohlenwasserstoffrest R 1 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, Verzweigungsstellen, aufweist.

5. Verwendung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III eingesetzt wird, in welchen die an den Verzweigungsstellen an die Hauptkette gebundene Substituenten Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sind.

6. Bleich- und Extraktionshilfsmittel-Zubereitung bestehend aus einem Bleich- und Extraktionshilfsmittel und weiteren aus dem Stand der Bleichtechnik bekannten Zusätzen, wie z.B. Netzmitteln, Emulgatoren, Solubilisatoren, Oxydationskatalysatoren und -Aktivatoren, Schmutztragemittel, Adsorbentien, dadurch gekennzeichnet daß sie als Bleich- und Extraktionshilfsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III

5



10



worin m, n, x und y die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, enthält.

15

7. Zubereitung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung(en) der Formeln I und/oder II und/oder III in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthält.

20

8. Bleich- und Reinigungsverfahren für Zellulose-Pulpe, bei dem die Pulpe in an sich bekannter Weise in wäßrigem alkalischem Medium bei erhöhter Temperatur mit Oxydationsmitteln behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in Gegenwart von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Zellulose, einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln I und/oder II und/oder III



25



worin m, n, x und y die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt.

30

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Zellulose, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel(n) I und/oder II und/oder III erfolgt.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 4924

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y,D	WO 82 00039 A (ECONOMICS LAB) 7. Januar 1982 (1982-01-07) * Zusammenfassung *	1-9	D21C9/08 D21C9/10
Y,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 199714 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-154301 XP002151637 & WO 97 06304 A (SANYO CHEM IND LTD), 20. Februar 1997 (1997-02-20) * Zusammenfassung *	1-9	
Y	US 4 184 912 A (PAYTON JAMES H) 22. Januar 1980 (1980-01-22) * Spalte 6, Zeile 15 - Zeile 51 *	1-9	
Y,D	EP 0 177 113 A (ECONOMICS LAB) 9. April 1986 (1986-04-09) * Zusammenfassung *	1-9	
A	US 4 297 164 A (LEE PETER F) 27. Oktober 1981 (1981-10-27) * das ganze Dokument *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) D21C
A	WO 89 06294 A (CYPRUS IND MINERALS CORP) 13. Juli 1989 (1989-07-13) * das ganze Dokument *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abchlußdatum der Recherche 31. Oktober 2000	Prüfer Naeslund, P
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C06)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 4924

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-10-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8200039 A	07-01-1982	BR 8108664 A	25-05-1982
		CA 1163163 A	06-03-1984
		FI 820599 A,B,	23-02-1982
		GB 2094287 A,B	15-09-1982
		NO 820545 A	22-02-1982
		SE 451382 B	05-10-1987
		SE 8201023 A	18-02-1982
		US 4445971 A	01-05-1984
WO 9706304 A	20-02-1997	JP 2841048 B	24-12-1998
		JP 9111682 A	28-04-1997
		CA 2220408 A	20-02-1997
		FI 974284 A	19-11-1997
		SE 9703968 A	19-12-1997
		JP 2841052 B	24-12-1998
		JP 9195191 A	29-07-1997
US 4184912 A	22-01-1980	CA 1091870 A	23-12-1980
EP 0177113 A	09-04-1986	BR 8501759 A	22-04-1986
		CA 1252258 A	11-04-1989
		DE 3571661 D	24-08-1989
		FI 851511 A,B,	20-03-1986
		JP 1952559 C	28-07-1995
		JP 6072384 B	14-09-1994
		JP 61075890 A	18-04-1986
		NO 851455 A,B,	20-03-1986
		NO 904267 A,B,	20-03-1986
		US 4810328 A	07-03-1989
US 4297164 A	27-10-1981	KEINE	
WO 8906294 A	13-07-1989	US 4964955 A	23-10-1990
		AU 616237 B	24-10-1991
		AU 2937389 A	01-08-1989
		BR 8904545 A	01-03-1990
		DK 441289 A	07-11-1989
		EP 0374196 A	27-06-1990
		ES 2010072 A	16-10-1989
		GR 1000332 B	25-06-1992
		JP 3502591 T	13-06-1991
		NO 893578 A	06-11-1989
		NZ 227526 A	26-04-1990
		PT 89397 A,B	08-02-1990
		ZA 8900038 A	25-10-1989

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82