

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 172 478 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl. 7: D21C 9/00, D21H 11/20,
D21H 17/70

(21) Anmeldenummer: 01114534.9

(22) Anmeldetag: 16.06.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.07.2000 DE 10033979

(71) Anmelder: Voith Paper Patent GmbH
89522 Heidenheim (DE)

(72) Erfinder:

- Rheims, Jörg, Dr.
89518 Heidenheim (DE)
- Dölle, Klaus
Menasha, WI 54952 (US)
- Heise, Oliver
Menasha, WI 54952 (US)
- Witek, Werner
Appleton, WI 54911 (US)

(54) Verfahren zum Beladen von Fasern mit Calciumcarbonat

(57) Bei einem Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion wird der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt, die so behandelte Faserstoffsuspension insbesondere in wenigstens einem Reaktor mit einem weiteren, reines Kohlendioxid

oder Kohlendioxid enthaltenden Mediums beaufschlagt und im Verlauf der chemischen Reaktion für eine zumindest im wesentlichen vollständige Umsetzung der genannten Ausgangsstoffe Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid und Kohlendioxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser gesorgt, indem der pH-Wert der Faserstoffsuspension entsprechend geregelt wird.

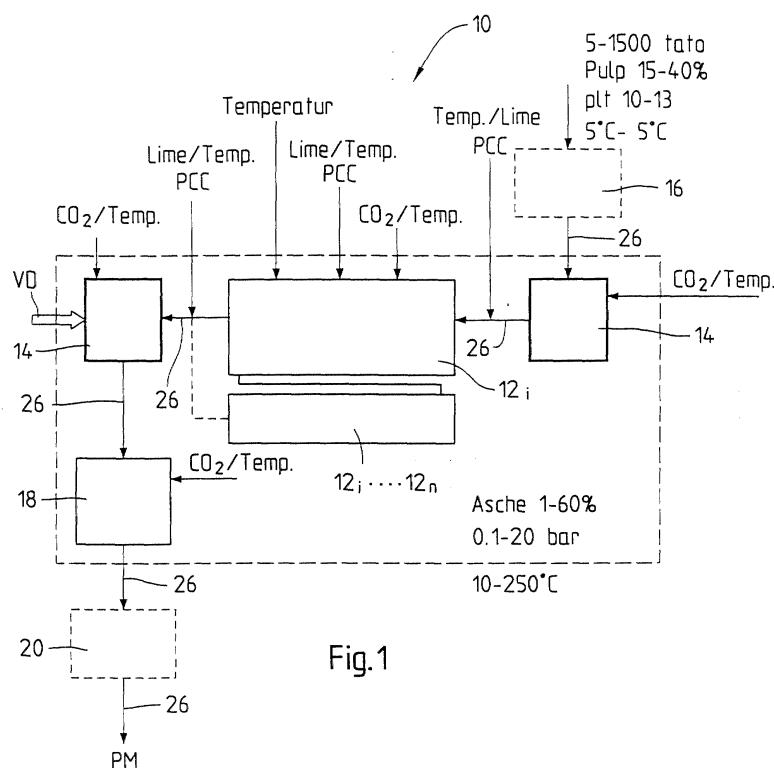


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion.

5 [0002] Faserstoffsuspensionen der eingangs genannten Art dienen insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung. Der insbesondere auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen erforderliche schonende Umgang mit Rohstoffressourcen äußert sich bei der Papierherstellung in zunehmend niedrigeren Flächengewichten der Papierbahn sowie im teilweisen Ersatz des Faserstoffes durch Füllstoffe. Werden kostengünstigere Rohstoffe eingesetzt, so soll die Papierqualität zumindest beibehalten werden. Hierbei spielen unter anderem die Festigkeit, die optischen Eigenschaften sowie die Verarbeitbarkeit des Endproduktes eine entscheidende Rolle.

10 [0003] Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren der eingangs genannten Art insbesondere im Hinblick auf eine möglichst hohe Wirtschaftlichkeit und eine möglichst hohe Qualität der Faserstoffsuspension weiter zu optimieren.

15 [0004] Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird, daß die so behandelte Faserstoffsuspension insbesondere in wenigstens einem Reaktor mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird und daß im Verlauf der chemischen Reaktion für eine zumindest im wesentlichen vollständige Umsetzung der genannten Ausgangsstoffe Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid und Kohlendioxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser gesorgt wird, indem der pH-Wert der Faserstoffsuspension entsprechend geregelt wird. Dabei kann die Messung des pH-Wertes an einer oder mehreren Stellen im Prozeßablauf erfolgen. Die Faserstoffsuspension (Pulp) weist dabei eine Stoffdichte (Konsistenz) von größer 5%, vorzugsweise zwischen 15% bis etwa 40%, auf, die zudem in diesem Bereich noch regelbar ist.

20 [0005] Bei Zusetzung eines Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltenen Mediums an die Faserstoffsuspension läuft eine chemische Reaktion mit exothermer Eigenschaft ab, wobei das Calciumhydroxid vorzugsweise in flüssiger Form (Kalkmilch) zugesetzt wird. Dies bedeutet, daß nicht unbedingt das möglicherweise in bzw. an den Faserstoffen der Faserstoffsuspension ein- bzw. angelagerte Wasser zum Start und Ablauf der chemischen Reaktion notwendig ist.

25 [0006] Aufgrund dieser Ausbildung wird eine deutlich höhere Wirtschaftlichkeit sowie eine höhere Qualität der Faserstoffsuspension erreicht.

30 [0007] Bei dem Beladen der Fasern wird Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen eingelagert, indem dem feuchten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid zugesetzt wird, wobei zumindest ein Teil davon sich mit dem Wasser der Faserstoffmenge assoziieren kann. Das so behandelte Fasermaterial wird dann mit dem reinen Kohlendioxid oder mit dem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt. Überdies kann das entstandene CaCO_3 um die Fasern eine Suspension bilden.

35 [0008] Dabei kann der Begriff "benetzte Faseroberflächen" alle benetzten Oberflächen der einzelnen Fasern umfassen. Damit ist insbesondere auch der Fall mit erfaßt, bei dem die Fasern sowohl an ihrer Außenfläche als auch in ihrem Innern (Lumen) mit Calciumcarbonat beladen werden.

40 [0009] Demnach werden die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen, wobei die Anlagerung an die benetzten Faseroberflächen durch einen sog. "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. In diesem "Fiber Loading™"-Prozeß reagiert das CO_2 mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.

45 [0010] Bei einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der jeweilige pH-Istwert mit einem entsprechend vorgebbaren Sollwert verglichen und die Regelabweichung über wenigstens eine der folgenden Prozeßstellgrößen vermindert oder beseitigt:

- Verweilzeit der Faserstoffsuspension im Reaktor;
- Zuflußgeschwindigkeit der Faserstoffsuspension;
- Druck des Kohlendioxids;
- Temperatur der Faserstoffsuspension und/oder des Calciumhydroxids;
- Druck im Reaktor;
- Temperatur des CO_2 ;
- Druck des CO_2 ;
- Konzentration des CO_2 im Medium;
- Konzentration des CaO , des Ca(OH)_2 und der Fasern;
- spezifische Faseroberfläche.

55 [0011] Vorteilhafterweise ist der pH-Wert der Faserstoffsuspension in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar.

[0012] Von Vorteil ist auch, wenn der Aschegehalt der Faserstoffsuspension in einem Bereich von etwa 1 % bis etwa

70 % regelbar ist.

[0013] Das Kohlendioxid wird vorzugsweise gasförmig zugeführt.

[0014] Die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids kann in einem Bereich von etwa - 10° bis etwa 250°C einstellbar oder regelbar sein.

5 [0015] In bestimmten Fällen ist es von Vorteil, wenn zusätzlich optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, als Indikator für den Ablauf der chemischen Reaktion herangezogen werden.

[0016] Der pH-Meßort wird vorzugsweise wenigstens einer der folgenden Schritte gewählt wird:

- 10 - mindestens vor/nach Reaktion;
 - auch während der Reaktion;
 - ggf. mehrere Messungen.

15 [0017] Der pH-Wert wird dabei vorzugsweise am Ende der chemischen Reaktion oder nach der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche mittels mindestens eines Fluffers gemessen.

[0018] Erfindungsgemäß ist eine Druckregelung im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 20 bar vorgesehen.

[0019] Weiters wird die Faserstoffsuspension Scherkräften, vorzugsweise in mindestens einem Fluffer, ausgesetzt, um dadurch u.a. deren spezifische Oberfläche zu vergrößern.

20 [0020] Im übrigen kann bei dem Beladen der Fasern mit Calciumcarbonat insbesondere so vorgegangen werden, wie dies in der US-A-5,223,090 beschrieben ist. Der Inhalt dieser Druckschrift wird hiermit durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung mit aufgenommen.

[0021] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen, bei der auf die Zeichnung Bezug genommen wird; in dieser zeigen:

25 Figur 1: in schematischer Darstellung eine mögliche Ausführungsform einer Vorrichtung zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat;

Figuren 1a - 1c: verschiedene pH-Wert-Verläufe über der Reaktionszeit; und

30 Figur 2: eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform zum Beladen von Fasern.

[0022] Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung eine rein beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung 10 zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat (CaCO_3). Entsprechend dient diese Vorrichtung 10 der Einlagerung von Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials.

35 Dabei kann dieses Beladen der Fasern dem Prinzip nach insbesondere entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgen.

[0023] Die Vorrichtung 10 kann einen oder mehrere Reaktoren R_i umfassen, in der die mit Calciumoxid (CaO) und/ oder Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) versetzte Faserstoffsuspension mit reinem Kohlendioxid (CO_2) oder mit einem Kohlendioxid (CO_2) enthaltenden Medium beaufschlagbar ist.

40 [0024] pH-Meßort:

- mindestens vor/nach Reaktion;
- auch während der Reaktion;
- ggf. mehrere Messungen.

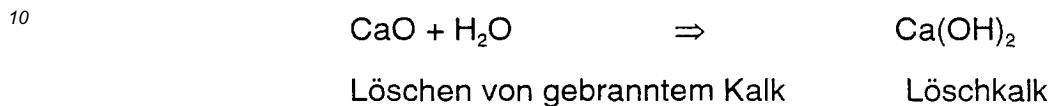
45 [0025] Vor und/oder nach und/oder in dem bzw. den Reaktoren R_i kann jeweils ein Fluffer 14 vorgesehen sein, in dem das Fasermaterial der Fasersuspension mit dem Ziel gespalten wird, die spezifische Oberfläche des Fasermaterials derart zu vergrößern, daß die Zugänglichkeit für die Edukte an die Fasermaterialoberfläche optimiert wird. Dadurch ergibt sich eine weitergehende Verbesserung der Homogenisierung und der "Fiber Loading™"-Prozeß wird entsprechend optimiert.

Dies kann dadurch geschehen, daß die Faserstoffsuspension Scherkräften ausgesetzt wird., z.B. in einem Fluffer. Die pH-Wert-Messung erfolgt vorzugsweise am Ende der Reaktion, nach der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der erste Fluffer 14 zwischen einem Refiner 16 und dem bzw. den Reaktoren 12_i vorgesehen. Alternativ oder zusätzlich ist es beispielsweise auch möglich, einen solchen Fluffer 14 zwischen dem wenigstens einen Reaktor 12_i und einem Tank 18 vorzusehen. Beim vorliegenden Ausführungsbeispiel folgt auf den Tank 18 wieder ein Refiner 20, wonach es zur Papiermaschine PM geht.

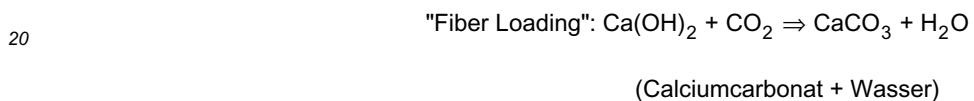
[0026] Auch die weiteren in Figur 1 noch enthaltenen Angaben sind rein beispielhaft und einzeln oder in beliebiger Kombination verwendbar.

[0027] Beispielsweise mittels dieser Vorrichtung 10 kann somit eine Anlagerung von Calciumcarbonat an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials erfolgen, wobei dieses Beladen der Fasern vom Prinzip her insbesondere wieder entsprechend dem zuvor genannten "Fiber Loading™"-Prozeß erfolgen kann.

[0028] Dabei kann dem Fasermaterial das Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöster Kalk) enthaltende Medium insbesondere so zugesetzt werden, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d.h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:



15 [0029] In einem jeweiligen Reaktor wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid (CO_2) beaufschlagt, daß Calciumcarbonat (CaCO_3) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich die folgende chemische Reaktion ein:



[0030] Beispielsweise mittels der zuvor beschriebenen Vorrichtung wird bei dem "Fiber Loading"-Prozeß nun vorzugsweise so vorgegangen, daß der Faserstoffsuspension ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium zugesetzt wird, daß die so behandelte Faserstoffsuspension insbesondere in wenigstens einem Reaktor mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird und daß im Verlauf der chemischen Reaktion für eine zumindest im wesentlichen vollständige Umsetzung der genannten Ausgangsstoffe Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid und Kohlendioxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser gesorgt wird, indem der pH-Wert der Faserstoffsuspension entsprechend geregelt wird.

[0031] Dabei ist es von Vorteil, wenn der jeweilige pH-Istwert mit einem entsprechend vorgebbaren Sollwert verglichen und die Regelabweichung über wenigstens eine der folgenden Prozeßstellgrößen vermindert oder beseitigt wird:

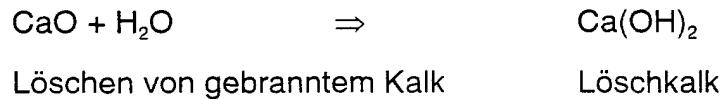
- 35 - Verweilzeit der Faserstoffsuspension im Reaktor;
- Zuflußgeschwindigkeit der Faserstoffsuspension;
- Druck des Kohlendioxids;
- Temperatur der Faserstoffsuspension und/oder des Calciumhydroxids;
- Druck im Reaktor;
- Temperatur des CO₂;
- Druck des CO₂;
- Konzentration des CO₂ im Medium;
- Konzentration des CaO, des Ca(OH)₂ und der Fasern;
- spezifische Faseroberfläche.

45 [0032] In den Figuren 1a - c sind für verschiedene Ausführungsbeispiele jeweils der pH-Wert über der jeweiligen Reaktionszeit dargestellt.

[0033] Eine solche pH-Regelung ist beispielsweise auch bei der in der Figur 2 dargestellten Ausführungsform möglich.

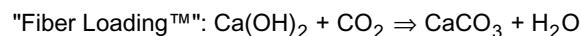
[0034] Gemäß dieser Figur 2 wird das vorliegende Faserstoff-Ausgangsmaterial 22 in einem Pulper 24 zu einem Fasermaterial 26 aufbereitet, in dem die Fasern dann zumindest im wesentlichen bereits vereinzelt, d.h. voneinander getrennt sind. Das Fasermaterial 26 enthält zumindest teilweise Wasser. Dieses kann sowohl zwischen den Fasern als auch in den Innenräumen (Lumen) und in den Wänden der Hohlfasern vorhanden sein. Das Fasermaterial 26 kann beispielsweise in Form eines sogenannten "dewatered crump pulp" (vgl. die US-A-5.223.090) vorgesehen sein.

55 [0035] Das Fasermaterial 26 wird anschließend einem Sammelbehälter 28 oder dergleichen zugeführt, in dem ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) enthaltendes Mittel 30 so zugesetzt wird, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d.h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in deren Wänden, vorhandenen Wasser assoziiert. Dabei stellt sich wieder die folgende, oben bereits erwähnte chemische Reaktion ein:



[0036] Im Anschluß daran kann der Trockengehalt des Fasermaterials erhöht werden, beispielsweise durch Zuführung zu einer Presse 32, deren Preßwasser 34 wieder in den Kreislauf zurückgeführt wird. In diesem beispielsweise durch zwei Fluffer 14 abgeschlossenen Reaktor 36 wird das Fasermaterial 26 mit dem reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt, was in der Figur 2 durch den in den Reaktor 36 weisenden Pfeil ange deutet ist.

[0037] Durch die Beaufschlagung des in der beschriebenen Weise bereits vorbehandelten Fasermaterials mit dem reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium stellt sich die folgende, zuvor ebenfalls bereits erwähnte chemische Reaktion ein:



(Calciumcarbonat + Wasser)

[0038] Unabhängig von der jeweiligen Art der verwendeten Vorrichtung sind hinsichtlich einer weiteren Optimierung des "Fiber Loading™"-Prozesses einzeln oder in beliebiger Kombination auch die folgenden Maßnahmen oder Merkmale von Vorteil:

[0039] Zur Überwachung und/oder Regelung der chemischen Reaktion kann der pH-Wert der Faserstoffsuspension gemessen werden. Dabei ist der pH-Wert vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 einstellbar.

Der Aschegehalt der Faserstoffsuspension ist beispielsweise in einem Bereich von etwa 1% bis etwa 70% regelbar.

[0040] Das Kohlendioxid kann insbesondere gasförmig zugeführt werden. Die Temperatur des zugeführten Kohlen dioxids ist zweckmäßigerweise in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C einstellbar.

[0041] Als Indikatoren für die Regelung der chemischen Reaktion können beispielsweise optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, herangezogen werden.

[0042] Grundsätzlich ist es auch möglich, bei der Regelung der chemischen Reaktion als Regelgröße den pH-Wert, den Ascheanteil und/oder den Anteil an Calciumcarbonat (CaCO_3) heranzuziehen.

[0043] In den in der Figur 1 mit "VD" bezeichneten Bereichen ist auch eine Verdünnung (H_2O) möglich.

[0044] Auch die im folgenden genannten Maßnahmen oder Merkmale können, einzeln oder in beliebiger Kombination, einer weiteren Optimierung des Faserladeprozesses dienen:

Zufuhr von Pulp:

- Volumen und Massenstrom regelbar;
- Temperatur regelbar in einem Bereich von etwa 5°C bis etwa 95°C;
- Stoffdichte regelbar in einem Bereich von etwa 15% bis etwa 40%; vorzugsweise von etwa 20 % bis etwa 25 %;
- pH-Wert regelbar von etwa 10 bis etwa 13.

Calciumcarbonat (CaCO_3) im Reaktor:

- Kristalltypen: rhomboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche;
- Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar;
- Temperatur von etwa -10° bis etwa 200°C;
- Verweilzeit von etwa 1 Minute bis etwa 1 Stunde.

Fluffing:

- dient der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche;
- einsetzbar vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren;
- Spaltweite von etwa 0,1 bis etwa 100 mm, vorzugsweise einstellbar;
- Energieeintrag in einen Bereich von etwa 5 kWh/t bis etwa 200 kWh/t.

Refining:

- vor und/oder nach und/oder in einem jeweiligen Reaktor bzw. den Reaktoren bzw. dem "Fiber Loading™"-Prozeß.

5

Druckbehälter oder Reaktor (*) / Verweilpulper nach Reaktor (**):

- (*) Kristalltypen: romboedrisch, skalenoedrisch, rosettenartig, sphärisch, nadelförmig, prismenförmig, aragonitisch, plättförmig, GCC und ähnliche;
- (*) Reaktion unter etwa 0,1 bis etwa 20 bar;
- (**) Temperatur in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250°C;
- (*) pH-Wert von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar;
- (**) Stoffdichte etwa 0,1% bis etwa 15%;
- (**) CO₂-Zugabe;
- (**) Verweilzeit.

10

CaCO₃-Anteil am Pulp:

- Bei einem zugrundeliegenden Massenanteil von etwa 1 % bis etwa 70 % des Füllstoffs, etwa 1 % bis etwa 60 % an den Fasern angelagerter Füllstoff, der Rest freies FLPCC™ (Fiber Loaded Precipitated Calcium Carbonate) in der Suspension.

Bezugszeichenliste

25 [0045]

10	Vorrichtung zum Beladen von Fasern
12 _i	Reaktor
14	Fluffer
30	16 Refiner
18	Tank
20	Refiner
22	Ausgangsmaterial
24	Pulper
35	26 Fasermaterial
28	Sammelbehälter
30	Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Reaktionsmittel
32	Presse
34	Preßwasser
40	36 Reaktor
38	Ventil
40	Papiermaschine
45	VD Verdünnung (H ₂ O)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension (26) enthaltenen Fasern mit Calciumcarbonat durch eine chemische Reaktion,
dadurch gekennzeichnet,

daß der Faserstoffsuspension (26) ein Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid enthaltendes Medium (30) zugesetzt wird, daß die so behandelte Faserstoffsuspension (26) insbesondere in wenigstens einem Reaktor (12, 36) mit einem weiteren, reines Kohlendioxid oder Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt wird und

daß im Verlauf der chemischen Reaktion für eine zumindest im wesentlichen vollständige Umsetzung der genannten Ausgangsstoffe Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid und Kohlendioxid in die Reaktionsprodukte

Calciumcarbonat und Wasser gesorgt wird, indem der pH-Wert der Faserstoffsuspension (26) entsprechend geregelt wird.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der jeweilige pH-Istwert mit einem entsprechend vorgebbaren Sollwert verglichen und die Regelabweichung über wenigstens eine der folgenden Prozeßstellgrößen vermindert oder beseitigt wird:
- 10 - Verweilzeit der Faserstoffsuspension (26) im Reaktor (12, 36)
 - Zuflußgeschwindigkeit der Faserstoffsuspension (26)
 - Druck des Kohlendioxids
 - Temperatur der Faserstoffsuspension (26) und/oder des Calciumhydroxids
 - Druck im Reaktor
 - Temperatur des CO₂
15 - Druck des CO₂
 - Konzentration des CO₂ im Medium
 - Konzentration des CaO, des Ca(OH)₂ und der Fasern
 - spezifische Faseroberfläche.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der pH-Wert der Faserstoffsuspension (26) in einem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 10,5 regelbar ist.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Aschegehalt der Faserstoffsuspension (26) in einem Bereich von etwa 1 % bis etwa 70 % regelbar ist.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Kohlendioxid gasförmig zugeführt wird.
- 35 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Temperatur des zugeführten Kohlendioxids in einem Bereich von etwa -10° bis etwa 250° C einstellbar oder regelbar ist.
- 40 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß zusätzlich optische Eigenschaften, beispielsweise Weisse (Brightness), Helligkeit, Opazität, Farbort, Lichtstreuungskoeffizient, als Indikatoren für den Ablauf der chemischen Reaktion herangezogen werden.
- 45 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß bezüglich des pH-Meßortes wenigstens einer der folgenden Schritte gewählt wird:
- 50 - mindestens vor/nach Reaktion;
 - auch während der Reaktion;
 - ggf. mehrere Messungen.
- 55 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der pH-Wert vorzugsweise am Ende der chemischen Reaktion gemessen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der pH-Wert vorzugsweise nach der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche mittels mindestens eines Fluffers gemessen wird.

EP 1 172 478 A1

- 11.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Druckregelung im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 20 bar vorgesehen ist.
- 5 **12.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Faserstoffsuspension (26) Scherkräften, vorzugsweise in mindestens einem Fluffer, ausgesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

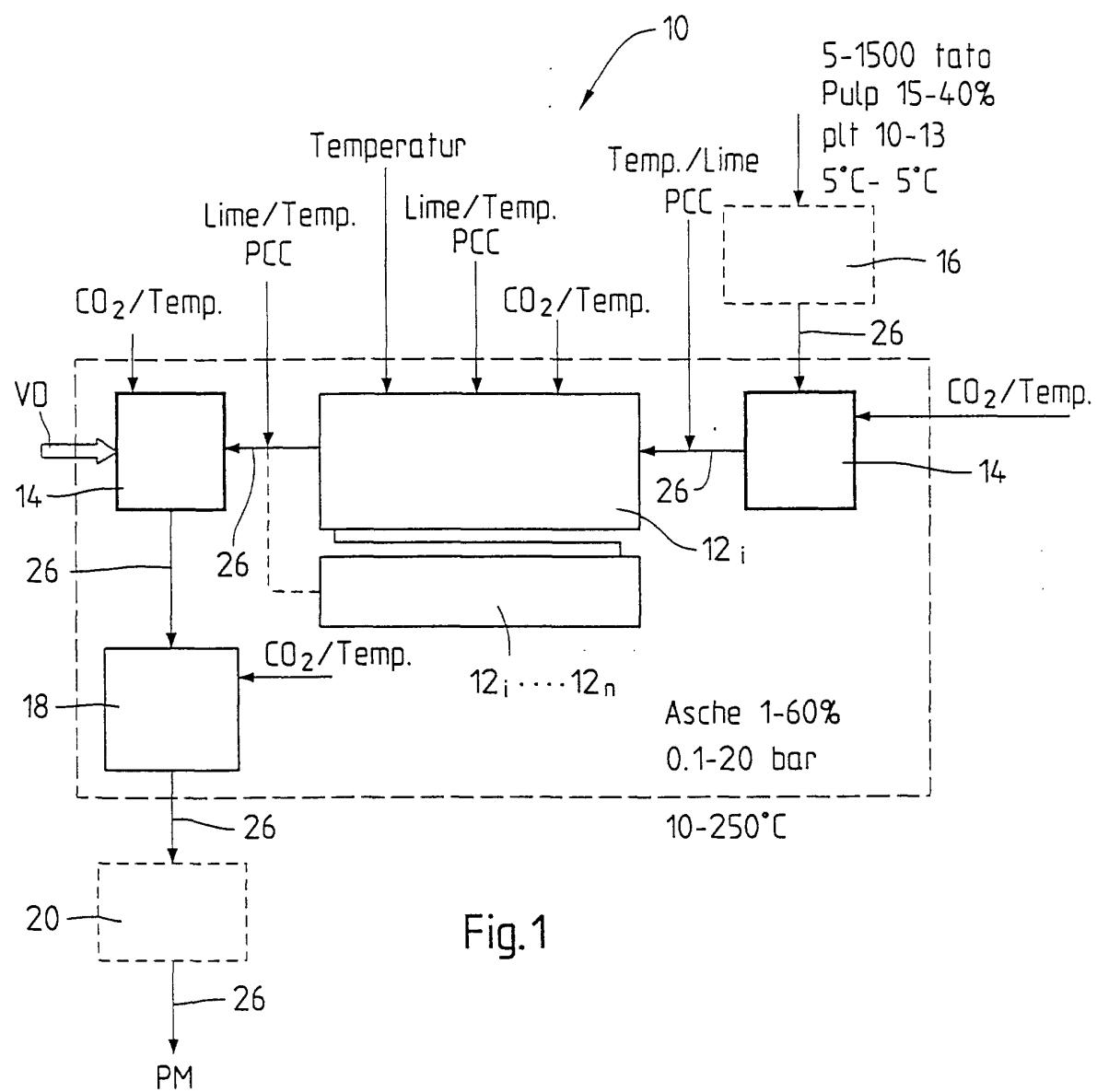


Fig. 1

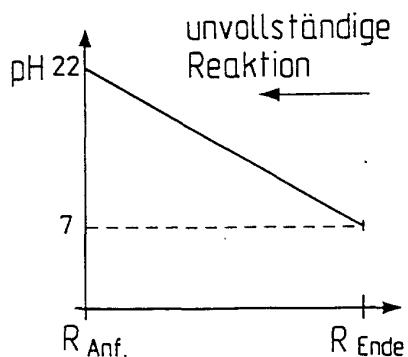


Fig. 1a

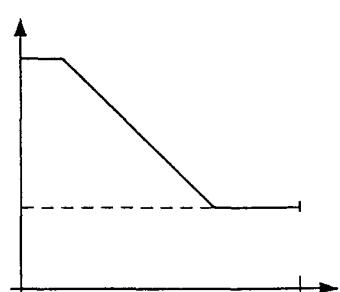


Fig. 1b

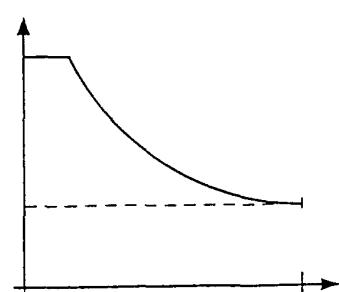


Fig. 1c

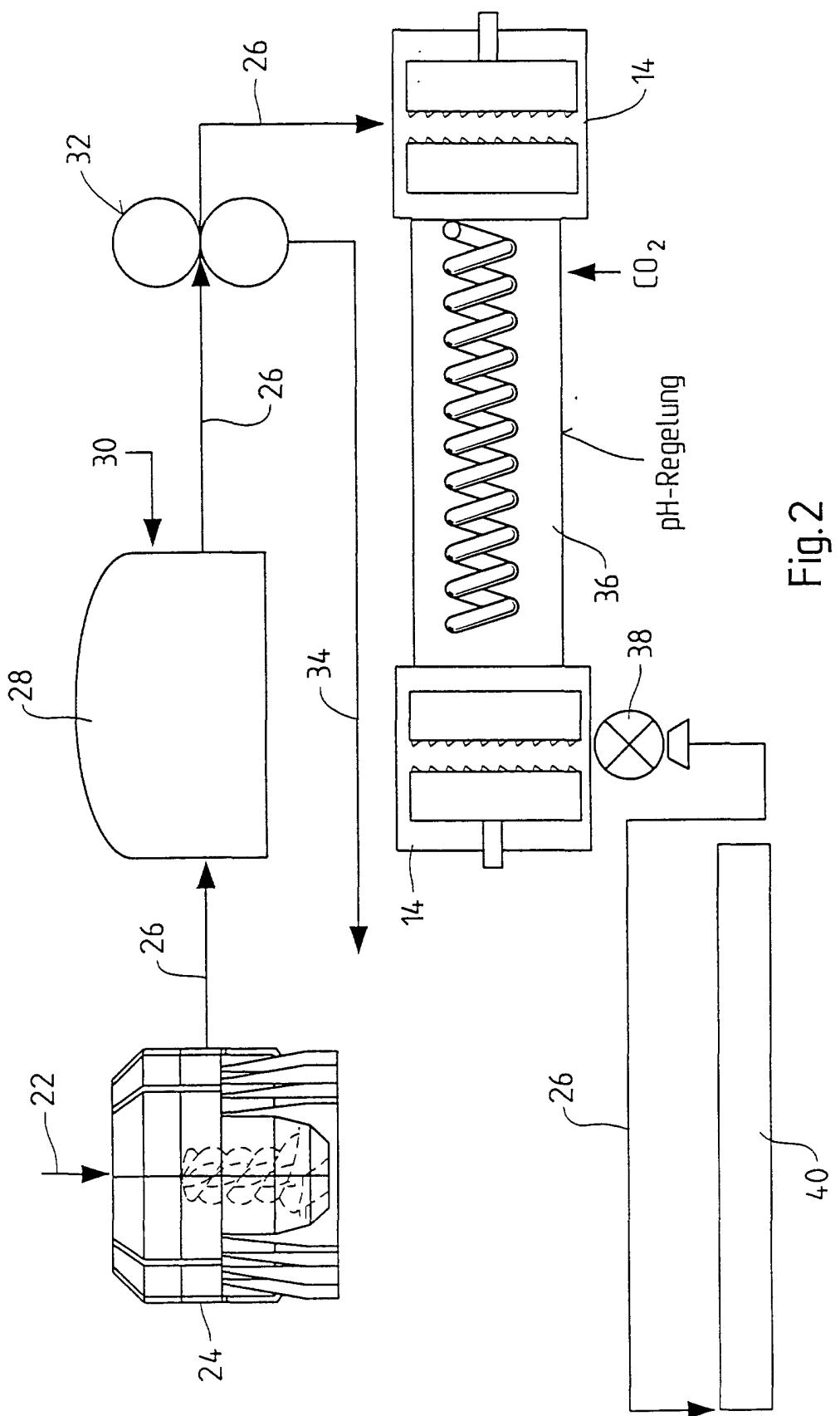


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 4534

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	US 5 223 090 A (TAN FREYA ET AL) 29. Juni 1993 (1993-06-29) * Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 49 * * Spalte 7, Zeile 17 - Zeile 47 * * Anspruch 1 * ---	1,4,5,7, 12	D21C9/00 D21H11/20 D21H17/70
X	EP 0 791 685 A (METSAE SERLA OY) 27. August 1997 (1997-08-27) * Seite 4, Zeile 40 - Zeile 55 * * Seite 5, Zeile 15,16 * * Beispiel 1 * ---	1-12	
X	WO 97 01670 A (METSAE SERLA OY ;SILENIUS PETRI (FI); LESKELAE MARKKU (FI)) 16. Januar 1997 (1997-01-16) * Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 37 - Seite 9, Zeile 6 * * Abbildung 1 * ---	1-12	
X	EP 0 969 141 A (VOITH SULZER PAPIERTECH PATENT) 5. Januar 2000 (2000-01-05) * Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 2, Zeile 5 * ---	1-12	
A	EP 0 457 235 A (OJI PAPER CO) 21. November 1991 (1991-11-21) * das ganze Dokument * ---	1-12	D21H D21C
A	US 5 096 539 A (ALLAN G GRAHAM) 17. März 1992 (1992-03-17) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	13. August 2001	Naeslund, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : In der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

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

EP 01 11 4534

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

13-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5223090	A	29-06-1993	AT 158036 T AU 650968 B AU 1584592 A BG 98139 A BR 9205696 A CA 2103549 A CZ 9301830 A DE 69222190 D DE 69222190 T EP 0690938 A ES 2107532 T FI 933789 A HU 67632 A JP 3145707 B JP 6507944 T KR 213456 B MX 9200975 A PL 171323 B RO 110837 B RU 2098534 C SK 87293 A WO 9215754 A US RE35460 E	15-09-1997 07-07-1994 06-10-1992 30-06-1994 24-05-1994 07-09-1992 13-04-1994 16-10-1997 26-02-1998 10-01-1996 01-12-1997 30-08-1993 28-04-1995 12-03-2001 08-09-1994 02-08-1999 01-09-1992 30-04-1997 30-04-1996 10-12-1997 06-04-1994 17-09-1992 25-02-1997
EP 0791685	A	27-08-1997	FI 960774 A AU 712365 B AU 1478197 A CA 2198045 A JP 9316794 A NO 970760 A NZ 314272 A	21-08-1997 04-11-1999 28-08-1997 21-08-1997 09-12-1997 21-08-1997 24-10-1997
WO 9701670	A	16-01-1997	FI 953238 A AU 699733 B AU 6227096 A CA 2223955 A EP 0835343 A JP 11508331 T NZ 311044 A US 2001000063 A US 6251222 B	30-12-1996 10-12-1998 30-01-1997 16-01-1997 15-04-1998 21-07-1999 28-07-1998 29-03-2001 26-06-2001
EP 0969141	A	05-01-2000	DE 19828952 A US 6264794 B	05-01-2000 24-07-2001
EP 0457235	A	21-11-1991	JP 4024299 A	28-01-1992

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

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

EP 01 11 4534

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

13-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0457235 A		JP 4057964 A DE 69125050 D DE 69125050 T DE 69131108 D DE 69131108 T EP 0643166 A US 5122230 A US 5158646 A	25-02-1992 17-04-1997 16-10-1997 12-05-1999 25-11-1999 15-03-1995 16-06-1992 27-10-1992
US 5096539 A	17-03-1992	AT 111988 T AU 6141790 A CA 2063567 A DE 69012821 D DE 69012821 T EP 0484398 A FI 100196 B JP 3152295 A NO 177542 B WO 9101409 A	15-10-1994 22-02-1991 25-01-1991 27-10-1994 16-02-1995 13-05-1992 15-10-1997 28-06-1991 26-06-1995 07-02-1991
<hr/>			