

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 243 693 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.04.2006 Patentblatt 2006/17**

(51) Int Cl.:  
**D21C 9/00 (2006.01) D21C 9/10 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **02002736.3**

(22) Anmeldetag: **07.02.2002**

(54) **Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff**

Process for loading fibers from a fibrous suspension with an additive

Procédé pour charger des fibres en suspension avec un additif

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FI IT SE**

(30) Priorität: **22.03.2001 DE 10113998**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.09.2002 Patentblatt 2002/39**

(73) Patentinhaber: **Voith Paper Patent GmbH**  
**89522 Heidenheim (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Dölle, Klaus**  
**Menasha, WI 54952 (US)**

• **Heise, Oliver**  
**Menasha, WI 54952 (US)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 1 076 132 WO-A-01/04415**  
**WO-A-02/00999 WO-A-97/01670**  
**WO-A-98/35095 WO-A-99/55964**  
**US-A- 5 223 090**

• **J.H.KLUNGNESS ET AL: "Effect of fiber loading on paper properties" TAPPI JOURNAL, Bd. 79, Nr. 3, 1996, Seiten 297-301, XP001152897**

**EP 1 243 693 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Der zur Papierherstellung verwendete Stoff (Pulp), der insbesondere aus wiedergewonnenem Pulp bestehen kann, muß zunächst entsprechend aufbereitet werden, wobei er üblicherweise z.B. einer Flotation, Dispergierung und Bleichung unterworfen wird, um unerwünschte Bestandteile wie Druckfarben und Stickies zu eliminieren oder zu zerkleinern, so daß diese optisch nicht mehr wahrnehmbar sind und entsprechend bessere optische Werte erreicht werden. Bekanntlich muß ein Bleichprozeß zwischengeschaltet werden, um das Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern zu verhindern oder die mechanisch aufgeschlossenen Fasern auf höhere Weißgrade zu bringen. Zudem ist auch allgemein bekannt, daß durch die Zugabe von Füllstoffen oder Fillern insbesondere Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) beim Endprodukt Papier höhere optische Werte erreicht werden können.

**[0003]** Um eine möglichst starke Bindung der Füllstoffe an die Faseroberfläche zu erreichen, erfolgt die entsprechende Behandlung in jüngster Zeit durch einen sogenannten "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß wird an die "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß, wie er beispielsweise in der US-A-5 223 090 beschrieben ist. Bei einem solchen "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß wird an die benetzten Faseroberflächen des Fasermaterials wenigstens ein Zusatzstoff, insbesondere Füllstoff, angelagert. Dabei können die Fasern beispielsweise mit Calciumcarbonat beladen werden. Hierzu wird dem feuchten, desintegrierten Fasermaterial Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid so zugesetzt, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial vorhandenen Wasser assoziiert. Das so behandelte Fasermaterial wird anschließend mit Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) beaufschlagt.

**[0004]** Der Fachaufsatz J.H. Clunness et al.: "Effect of Fiberloading on Paper Properties", TAPPI Journal, Bd. 79, Nr. 3, 1996, Seiten 297 bis 301, bezieht sich ebenfalls auf einen Fiberloading-Prozess. Gemäß dieser Publikation wurde festgestellt, dass bei Ausführung dieses Prozesses eine Abnahme des Weißgrades eintritt, die durch 1 %ige Zugabe des Bleichmittels Hydrogen-Peroxid wieder ausgeglichen werden konnte. Genauere Angaben zur optimalen Durchführung einer solchen Bleiche wurden nicht gemacht.

**[0005]** Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem insbesondere ein Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern infolge des "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozesses verhindert bzw. der bisher übliche Bleichprozeß zumindest teilweise entbehrlich wird.

**[0006]** Diese Aufgabe wird bei dem im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Verfahren erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale dieses Anspruchs gelöst.

**[0007]** Aufgrund dieser Ausbildung erhält man durch einen "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß unter Verwendung wenigstens eines Peroxids erhöhte optische Werte des Ausgangsrohstoffes, wobei das Vergilben der mechanisch aufgeschlossenen Fasern verhindert bzw. der bisher übliche Bleichprozeß teilweise oder ganz entbehrlich wird.

**[0008]** Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid werden vorzugsweise nach einer den Trockengehalt der Faserstoffsuspension erhöhenden Presse bzw. nach einem Eindicken der Faserstoffsuspension zugesetzt. Der hierbei erzielte Vorteil besteht insbesondere darin, daß Verluste bei dem vorgeschalteten Eindickungsprozeß vermieden und die Filtrate beim Eindicken nicht mit Leim kontaminiert werden, was bedeutet, daß für die Filtrate des Eindickungsprozesses ein niedriger pH-Wert sichergestellt ist. Dabei kann dieser Hilfsstoff in Pulverform oder in Flüssigform zugesetzt werden. Überdies wird die Prozeßführung und Regelung vereinfacht. Die Zugabe von Branntkalk und/oder gelöschtem Kalk zu einer Fasersuspension kann den pH-Wert bis auf den Wert 12 erhöhen, was für das Filtrat unerwünscht ist. Dabei ergibt sich insbesondere auch eine einfachere Prozeßwasserführung.

**[0009]** Der angegebene Prozeß ist insbesondere auch bei Frischfasern und Fasergemischen aus 100 % mechanisch aufgeschlossenen Fasern (ground wood pulp) anwendbar.

**[0010]** Gemäß einer zweckmäßigen praktischen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Feststoffmassenkonzentration von 5 % bis 30 % der Fasersuspension zugesetzt, wobei die Feststoffmassenkonzentration der Fasersuspension im Bereich von 20 % bis 35 % liegt.

**[0011]** Dabei werden das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid mit der Faserstoffsuspension vermischt, bevor die Fällungsreaktion ausgelöst wird.

Auch das Peroxid wird vorzugsweise vor der Auslösung der Fällungsreaktion zugesetzt.

**[0012]** Indem das Peroxid nach der Leimzugabe bzw. der Zugabe von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid zugesetzt wird, werden höhere optische Werte erreicht, was bedeutet, daß der in der Stoffaufbereitung üblicherweise vorgesehene vorgeschaltete Bleichprozeß, der das Vergilben der Fasern unterbindet, teilweise oder auch ganz entfallen kann. Durch die Zugabe von Peroxid wird das durch den hohen pH-Wert des Leimes bedingte Vergilben der Fasern unterbunden und zusätzlich eine Bleiche in einem Prozeßschritt durchgeführt. Dieser technologisch kombinierte Prozeß ist in Verbindung mit der Zuführung von Calciumoxid ( $\text{CaO}$ , gebrannter Kalk) oder Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ , Löschkalk) von entscheidendem Vorteil.

**[0013]** Der Faserstoffsuspension kann vor der Auslösung der Fällungsreaktion somit insbesondere auch Calciumoxid

(CaO, gebrannter Kalk) zugesetzt werden.

**[0014]** Gemäß einer bevorzugten praktischen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Auslösung der Fällungsreaktion Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) bzw. ein Kohlendioxid enthaltendes Medium in die Faserstoffsuspension eingeleitet und dadurch für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) und Wasser gesorgt, um die Fasern insbesondere mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.

**[0015]** Bei dem Beladen der Fasern wird hier also 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 Kohlendioxid beaufschlagt. Überdies kann das entstandene Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) um und zwischen den Fasern eine Suspension bilden. 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.

**[0016]** Demnach könne die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat beladen werden, wobei die Anlagerung an die benetzten Faseroberflächen durch einen sogenannten "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß erfolgt, wie er als solcher in der US-A-5 223 090 beschrieben ist. In diesem "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß reagiert das Kohlendioxid mit dem Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumcarbonat.

**[0017]** Auch 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.

**[0018]** Wie bereits erwähnt ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei Frischfasern und bei Fasergemischen, die aus bis zu 100 % mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen können, anwendbar.

**[0019]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiel unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

**[0020]** Die einzige Figur der Zeichnung zeigt ein vereinfachtes Prozeßdiagramm für eine beispielhafte Vorbehandlung einer insbesondere der Papier- und/oder Kartonherstellung dienenden Faserstoffsuspension zum Beladen der Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion, wobei der Faserstoffsuspension vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>, Löschkalk) und/oder Calciumoxid und nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid (gebrannter Kalk) wenigstens ein Peroxid zugesetzt wird.

**[0021]** Die Faserstoffsuspension wird beispielsweise durch Auflösen von Zellstoff oder Altpapier mit Zuschlagstoffen in einem Stofflöser 10 erzeugt und/oder aus nicht getrocknetem Faserstoff, der auch als "never dried pulp" bezeichnet wird, dem Beladungsprozeß zugeführt, z.B. direkt aus einer angeschlossenen Zellstoffabrik kommend.

**[0022]** Die Faserstoffsuspension kann z.B. im Bereich 12 durch Entwässern mittels einer Presse eingedickt werden, da für den "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß eine höhere Faserstoffmassenkonzentration vorteilhaft ist z.B. (20 % bis 35 %).

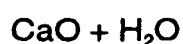
**[0023]** Der Faserstoffsuspension werden in einem Mischbehälter 14 Calciumhydroxid und gegebenenfalls Calciumoxid zugegeben, in dem das betreffende Gemisch dann durchgemischt wird.

**[0024]** Nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid wird der Faserstoffsuspension noch vor dem Auslösen der Fällungsreaktion wenigstens ein Peroxid zugesetzt.

**[0025]** Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid kann der Faserstoffsuspension insbesondere mit einer Massenkonzentration von etwa 5 % bis etwa 30 % zugesetzt werden, d.h. der Massenanteil des Calciumhydroxids und/oder des Calciumoxids an der Gesamtmasse der zugesetzten Suspension beträgt 5 bis 30 %.

**[0026]** Zur Auslösung der Fällungsreaktion wird in einem Reaktor 16 Kohlendioxid bzw. ein Kohlendioxid enthaltendes Medium in die Faserstoffsuspension eingeleitet, um für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser zu sorgen und dadurch die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.

**[0027]** Dem Fasermaterial wird also Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) so zugesetzt, daß zumindest ein Teil davon sich mit dem im Fasermaterial, d.h. zwischen den Fasern, in den Hohlfasern und in ihren Wänden, vorhandenen Wasser assoziieren kann, wobei sich die folgende chemische Reaktion einstellt:



Löschen von gebranntem Kalk

Löschkalk

Überdies wird, wie bereits erwähnt, Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>, Löschkalk) und/oder Calciumoxid (gebrannter Kalk)

zugesetzt.

**[0028]** In dem Reaktor 16 wird das Fasermaterial dann derart mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) bzw. einem Kohlendioxid enthaltenden Medium beaufschlagt, daß Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) an die benetzten Faseroberflächen weitestgehend angelagert wird. Dabei stellt sich folgende chemische Reaktion ein:

Fiber Loading:



**[0029]** Demnach werden die optischen Ausgangswerte der Ausgangsrohstoffes durch einen "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß unter Verwendung von wenigstens einem Peroxid erhöht, wobei eine Vergilbung der mechanisch aufgeschlossenen Fasern unterbunden bzw. der bisher übliche vorgeschaltete Bleichprozeß teilweise oder ganz entbehrlich wird.

**[0030]** Dabei wird Leim bzw. das sogenannte Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid nach der Presse in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Konzentration von etwa 5 % bis etwa 30 % der Faserstoffsuspension bei 20 % bis 35 % Konzentration zugesetzt und vermischt, bevor der "Fiber Loading<sup>TM</sup>"-Prozeß durchgeführt wird. Dies bringt unter anderem den Vorteil mit sich, daß Verluste bei dem vorgeschalteten Eindickungsprozeß vermieden und Filtrate beim Eindicken nicht mit Leim kontaminiert werden, was bedeutet, daß ein niedriger pH-Wert sichergestellt ist. Zudem wird die Prozeßführung und die Regelung vereinfacht. Darüber hinaus ergibt sich auch eine einfachere Prozeßwasserführung. Dieser Prozeß ist auch anwendbar bei Frischfasern und Fasergemischen, die aus 100 % mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen.

Nach der Leimzugabe wird wenigstens ein Peroxid zugesetzt, wodurch höhere optische Werte erreicht werden, d.h. der bisher übliche vorgeschaltete Bleichprozeß, der das Vergilben der Fasern unterbindet, teilweise oder ganz entfallen kann. Das Vergilben der Fasern wird durch die Zugabe von Peroxid vermieden, wobei zusätzlich eine Bleiche in einem Prozeßschritt durchgeführt wird. Die Zuführung des Brandkalkes oder Calciumhydroxides ermöglicht diesen technologisch kombinierten Prozeß.

#### Bezugszeichenliste

##### **[0031]**

- 10 Stofflöser
- 12 Eindickung, Presse
- 14 Mischbehälter
- 16 Reaktor

#### **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Beladen von in einer Faserstoffsuspension enthaltenen Fasern mit einem Hilfsstoff durch eine chemische Fällungsreaktion, bei dem der Faserstoffsuspension vor der Auslösung der Fällungsreaktion Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid und mindestens ein Bleichmittel zugesetzt wird,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid nach einer den Trockengehalt der Faserstoffsuspension erhöhenden Presse (12) bzw. nach einem Eindicken der Faserstoffsuspension in einem Mischbehälter (14) zugesetzt werden, in dem das betreffende Gemisch dann durchmischt wird,  
daß das Bleichmittel nach dem Zusetzen von Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid der Faserstoffsuspension in dem Mischbehälter (14) zugesetzt wird und  
daß danach die Fällungsreaktion in einem Reaktor (16) ausgelöst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bleichmittel Peroxid ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** das Bleichmittel aus einer Kombination aus Peroxid und Ozon besteht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid in Pulverform oder in Flüssigform mit einer Feststoffmassenkonzentration von etwa 5 % bis etwa 30 % der Fasersuspension zugesetzt wird, wobei die Feststoffkonzentration der Fasersuspension vorzugsweise im Bereich von etwa 20 % bis etwa 35 % liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** zur Auslösung der Fällungsreaktion Kohlendioxid in die Faserstoffsuspension eingeleitet und **dadurch** für eine Umsetzung der Ausgangsstoffe Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid in die Reaktionsprodukte Calciumcarbonat und Wasser gesorgt wird, um die Fasern mit dem Füllstoff Calciumcarbonat zu beladen.

6. Anwendung des Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei Frischfasern.

7. Anwendung des Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei Fasergemischen, die aus bis zu 100 % mechanisch aufgeschlossenen Fasern bestehen können.

## Claims

1. A method for loading fibres contained in a pulp suspension with an auxiliary by means of a chemical precipitation reaction, in which calcium hydroxide and/or calcium oxide and at least one bleaching agent are added to the pulp suspension before the precipitation reaction is initiated,

**characterised in that**

the calcium hydroxide and/or calcium oxide is added after a press (12) which increases the dry content of the pulp suspension and/or after thickening of the pulp suspension in a mixing tank (14), in which the mixture in question is then thoroughly mixed,

the bleaching agent is added to the pulp suspension in the mixing container (14) after the addition of calcium hydroxide and/or calcium oxide, and

that thereafter the precipitation reaction is initiated in a reactor (16).

2. A method according to Claim 1,

**characterised in that**

the bleaching agent is peroxide.

3. A method according to Claim 1 or 2,

**characterised in that**

the bleaching agent consists of a combination of peroxide and ozone.

4. A method according to one of the preceding claims,

**characterised in that**

the calcium hydroxide and/or calcium oxide is added to the fibre suspension in powder form or in liquid form with a solids mass concentration of approximately 5% to approximately 30%, the solids concentration of the fibre suspension preferably being in the range of approximately 20% to approximately 35%.

5. A method according to one of the preceding claims,

**characterised in that**

carbon dioxide is introduced into the pulp suspension to initiate the precipitation reaction and conversion of the starting materials calcium hydroxide and/or calcium oxide into the reaction products calcium carbonate and water is thereby ensured, in order to load the fibres with the filler calcium carbonate.

6. The application of the method according to one of Claims 1 to 5 to fresh fibres.

7. The application of the method according to one of Claims 1 to 5 to fibre mixtures which may consist of up to 100% mechanically pulped fibres.

## Revendications

1. Procédé d'introduction de charges de fibres contenues dans une suspension de polymères avec un adjuvant par une réaction de précipitation chimique, au cours duquel est ajouté à la suspension de polymères, avant le déclenchement de la réaction de précipitation, de l'hydroxyde de calcium et/ou de l'oxyde de calcium et au moins un agent décolorant,  
**caractérisé en ce que,**  
 après une presse destinée à augmenter la teneur sèche de la suspension de polymères (12) ou après un épaississement par évaporation de la suspension de polymères, l'hydroxyde de calcium et/ou l'oxyde de calcium est ajouté dans un récipient de mélange (14) dans lequel le mélange obtenu est alors mélangé intimement, l'agent blanchissant est ajouté après l'adjonction d'hydroxyde de calcium et/ou d'oxyde de calcium à la suspension de polymères dans le récipient de mélange (14), et la réaction de précipitation est ensuite déclenchée dans un réacteur (16).
2. Procédé selon la revendication 1,  
**caractérisé en ce que**  
 l'agent blanchissant est un peroxyde.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,  
**caractérisé en ce que**  
 l'agent blanchissant se compose d'un mélange de peroxyde et d'ozone.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que**  
 l'hydroxyde de calcium et/ou l'oxyde de calcium est ajouté sous forme de poudre ou sous forme liquide avec une concentration en masse de matière solide d'environ 5% à environ 30% de la suspension de polymères, avec de préférence une concentration en masse de matière solide de la suspension de polymères dans le domaine entre environ 20% et environ 35%.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
**caractérisé en ce que**  
 pour le déclenchement de la réaction de précipitation, du dioxyde de carbone est introduit dans la suspension de polymères et qu'il est ainsi fait en sorte de transformer les produits de départ hydroxyde de calcium et/ou oxyde de calcium en produits de réaction carbonate de calcium et eau, pour charger les fibres avec la charge carbonate de calcium.
6. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 5 sur des fibres vierges.
7. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 5 sur des mélanges de fibres qui peuvent comprendre jusqu'à 100% de fibres dissoutes mécaniquement.

