



(11) **EP 2 345 760 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**20.07.2011 Patentblatt 2011/29**

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

(21) Anmeldenummer: **10197066.3**

(22) Anmeldetag: **27.12.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **Evonik Degussa GmbH  
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder: **Dietz, Thomas  
63808, Haibach (DE)**

(30) Priorität: **19.01.2010 DE 102010001001**

(54) **Verfahren zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff**

(57) Die Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff mit einer Bleichstufe, bei der der Zellstoff erst mit Chlordioxid und nach Umsetzung des Chlordioxids ohne eine zwischengeschaltete Wäsche weiter mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdat- oder Wolframat-um-

gesetzt wird, ermöglicht die Herstellung von Zellstoff mit einem Weißgrad von mindestens 89,5 %, der eine verbesserte Vergilbungsbeständigkeit und eine verringerte oxidative Schädigung aufweist.

**EP 2 345 760 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff mit Chlordioxid und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdats oder Wolframats als Katalysator.

**[0002]** Für die Herstellung von Papier muss Zellstoff nach der Zellstoffkochung in mehreren Stufen delignifiziert und gebleicht werden. Während früher zum Delignifizieren und Bleichen vor allem elementares Chlor eingesetzt wurde, werden heute bei der ECF-Bleiche bevorzugt Bleichsequenzen ohne elementares Chlor eingesetzt. Dazu wird am häufigsten die Bleichsequenz O-D<sub>0</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P eingesetzt, wobei O für eine Delignifizierung mit Sauerstoff unter alkalischen Bedingungen steht, D<sub>0</sub> und D<sub>1</sub> eine erste und zweite Stufe mit Chlordioxid als bleichendes und delignifizierendes Mittel bezeichnen, E<sub>OP</sub> für eine alkalische Extraktion unter Zusatz von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid steht, P eine Bleiche mit Wasserstoffperoxid bezeichnet und jeder Bindestrich für eine Wäsche des Zellstoffs, z.B. durch Zusatz von Wasser und Filtrieren der resultierenden Suspension steht.

**[0003]** Für die Weiterentwicklung der ECF-Bleiche wird eine Verringerung der eingesetzten Menge an Chlordioxid angestrebt, um die Bildung an chlororganischen Verbindungen während der Zellstoffbleiche weiter zu reduzieren. Außerdem wird eine Vereinfachung der Bleichsequenz mit einer Reduktion der Stufenanzahl auf nur vier Stufen und drei dazwischen liegende Wäschen angestrebt, um die ECF-Bleiche mit der gleichen Stufenzahl wie eine Zellstoffbleiche mit elementarem Chlor durchführen zu können. Dabei muss aber der gleiche Weißgrad von mindestens 89,5 % ISO (nach PAPTAC Standard E.1) und die gleiche Stabilität des Weißgrads erreicht werden wie mit der Bleichsequenz O-D<sub>0</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P und es darf kein stärkerer oxidativer Abbau des Zellstoffs erfolgen.

**[0004]** US 6,048,437 beschreibt ein Verfahren zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff mit einer Bleichsequenz O-DP<sub>cat</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P, bei dem an Stelle einer ersten Stufe D<sub>0</sub> zur Delignifizierung und Bleiche mit Chlordioxid eine Stufe DP<sub>cat</sub> eingesetzt wird, bei der Chlordioxid und Wasserstoffperoxid gleichzeitig in Gegenwart eines Molybdats oder Wolframats als Katalysator eingesetzt werden. Das Verfahren ermöglicht zwar gegenüber der Stufe D<sub>0</sub> der konventionellen ECF-Bleiche eine Verringerung der benötigten Menge an Chlordioxid, doch wird mit den in US 6,048,437 verwendeten Mengen an Chlordioxid und Wasserstoffperoxid nicht der gewünschte Weißgrad von mindestens 89,5 % ISO erreicht. Erhöht man die Mengen an Chlordioxid und Wasserstoffperoxid, dann kommt es zu einem unerwünschten oxidativen Abbau des Zellstoffs, der sich durch eine Abnahme der Zellstoffviskosität bemerkbar macht, wie aus M. S. Manning et al., J. Pulp Paper Sci. 32 (2006) 58-62 bekannt ist. Ein solcher unerwünschter Abbau des Zellstoffs lässt sich nur durch die Einführung einer zusätzlichen Stufe Q einer Extraktion des Zellstoffs mit einem Metallionen chelatisierenden Mittel vermeiden, entsprechend einer Bleichsequenz O-Q-DP<sub>cat</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P oder Q-O-DP<sub>cat</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P. US 6,048,437 beschreibt außerdem mit den Vergleichsbeispielen 13 und 14, dass mit zwei Stufen D-P<sub>cat</sub> oder P<sub>cat</sub>-D, bei denen P<sub>cat</sub> für eine Bleiche mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdats oder Wolframats als Katalysator steht, eine gegenüber der Stufe DP<sub>cat</sub> wesentlich geringere Bleichwirkung, erzielt wird.

**[0005]** Es wurde nun überraschend gefunden, dass mit einer Bleichstufe D/P<sub>cat</sub>, bei der der Zellstoff erst mit Chlordioxid und nach Umsetzung des Chlordioxids ohne eine zwischengeschaltete Wäsche weiter mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdats oder Wolframats umgesetzt wird, gegenüber der aus 6,048,437 bekannten Bleichstufe DP<sub>cat</sub> eine nochmals verbesserte Bleichwirkung und eine weitere Einsparung an Chlordioxid erreicht wird, ohne dass es zu dem unerwünschten Abbau des Zellstoffs kommt, sodass auf eine zusätzlichen Stufe Q einer Extraktion des Zellstoffs mit einem Metallionen chelatisierenden Mittel verzichtet werden kann.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff, umfassend eine Bleichstufe, in der in einem ersten Schritt Zellstoff in einer wässrigen Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff mit Chlordioxid in einer Menge entsprechend einem Kappa-Faktor im Bereich von 0,02 bis 0,25 bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 2 bis 7 umgesetzt wird bis mehr als 90% des Chlordioxids umgesetzt ist und die im ersten Schritt erhaltene Mischung anschließend ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit 0,1 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdats in einer Menge von 10 bis 2000 ppm Molybdän oder eines Wolframats in einer Menge von 200 bis 10000 ppm Wolfram bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C weiter umgesetzt wird, wobei die Mengen jeweils auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff bezogen sind.

**[0007]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst eine Bleichstufe mit zwei Schritten. Im ersten Schritt wird Zellstoff mit Chlordioxid umgesetzt, bis mehr als 90%, vorzugsweise mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 99% des Chlordioxids umgesetzt sind. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform wird das Chlordioxid im ersten Schritt vollständig umgesetzt. Im Anschluss an den ersten Schritt wird die im ersten Schritt erhaltene Mischung dann ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdats oder eines Wolframats umgesetzt.

**[0008]** Im ersten Schritt der Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Chlordioxid bei einer Stoffdichte im Bereich von 3 bis 30 %, d.h. die Umsetzung erfolgt in einer wässrigen Mischung mit einem Gehalt von 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff, berechnet als trockener Zellstoff bezogen auf die Gesamtmasse der wässrigen Mischung. Vorzugsweise liegt die Stoffdichte im Bereich von 5 bis 20 % und besonders bevorzugt im Bereich

von 8 bis 15 %. Chlordioxid wird dabei in einer Menge entsprechend einem Kappa-Faktor im Bereich von 0,02 bis 0,25 und vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,15 eingesetzt. Der Kappa-Faktor ist ein dem Fachmann geläufiger Parameter für die zur Zellstoffbleiche eingesetzte Menge an Bleichmittel und bezeichnet den Quotienten aus der Menge an Bleichmittel, gerechnet als Aktivchlorkonzentration in Gew.-% bezogen auf die Masse trockener Zellstoff, und der Kappa-Zahl des eingesetzten Zellstoffs. Der Aktivchlorgehalt berechnet sich dabei aus der Konzentration an Chlordioxid in Gew.-%, bezogen auf die Masse trockener Zellstoff, durch Multiplikation mit dem Faktor 2,63, d.h. eine Konzentration an Chlordioxid von 1 Gew.-% entspricht einer Aktivchlorkonzentration von 2,63 Gew.-%. Bei einer Kappa-Zahl des eingesetzten Zellstoffs von 10 entspricht eine Konzentration an Chlordioxid von 0,5 Gew.-% demnach einem Kappa-Faktor von  $0,5 \cdot 2,63 / 10 = 0,1315$ . Die Kappa-Zahl ist ein dem Fachmann bekannter Parameter für den Ligningehalt des Zellstoffs, der über den Verbrauch an Permanganat für die Oxidation von Restlignin nach TAPPI Standard T 236 om 99 bestimmt wird.

**[0009]** Im ersten Schritt der Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Chlordioxid bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C und besonders bevorzugt von 70 bis 90 °C. Die Umsetzung erfolgt bei einem pH-Wert der wässrigen Mischung im Bereich von 2 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4. Der pH-Wert der wässrigen Mischung wird vorzugsweise durch Zugabe einer anorganischen Säure, besonders bevorzugt durch Zugabe von Schwefelsäure oder Salzsäure eingestellt. Die zur Umsetzung des Chlordioxids erforderliche Reaktionszeit hängt von der Reaktionstemperatur und der Konzentration an Chlordioxid ab und beträgt vorzugsweise 5 bis 30 min und besonders bevorzugt 10 bis 20 min. Bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C wird bei einem Kappa-Faktor im Bereich von 0,05 bis 0,15 in der Regel innerhalb von 15 min ein vollständiger Umsatz des Chlordioxids erreicht.

**[0010]** Im zweiten Schritt der Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff. Vorzugsweise werden 0,2 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid eingesetzt. Dazu wird der im ersten Schritt der Bleichstufe erhaltenen Mischung eine entsprechende Menge Wasserstoffperoxid zugesetzt, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 35 bis 70 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid erfolgt in Gegenwart eines Molybdats oder eines Wolframat, das als Katalysator für die Bleiche mit Wasserstoffperoxid wirkt. Die Begriffe Molybdat und Wolframat umfassen erfindungsgemäß sowohl einkernige Molybdate und Wolframate, wie  $\text{MoO}_4^{2-}$  oder  $\text{WO}_4^{2-}$ , als auch mehrkernige Molybdate und Wolframate, wie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ,  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  oder  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ , und Heteroatome enthaltende mehrkernige Molybdate und Wolframate, wie  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  oder  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Bei Verwendung von Molybdat als Katalysator wird das Molybdat in einer Menge von 10 bis 2000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1500 ppm und besonders bevorzugt 200 bis 600 ppm Molybdän, bezogen auf die Masse an trockenem Zellstoff, eingesetzt. Bei Verwendung von Wolframat als Katalysator wird das Wolframat in einer Menge von 200 bis 10000 ppm, vorzugsweise 500 bis 5000 ppm und besonders bevorzugt 1500 bis 3000 ppm Wolfram, bezogen auf die Masse an trockenem Zellstoff, eingesetzt.

**[0011]** Das als Katalysator verwendete Molybdat oder Wolframat kann der im ersten Schritt erhaltenen Mischung vor oder nach dem Wasserstoffperoxid oder parallel zum Wasserstoffperoxid zugesetzt werden. Alternativ kann das Molybdat oder Wolframat auch bereits im ersten Schritt der Bleichstufe vor oder nach dem Chlordioxid oder parallel zum Chlordioxid zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden das Molybdat oder Wolframat und das Wasserstoffperoxid im zweiten Schritt gleichzeitig aber getrennt voneinander in Form von zwei wässrigen Lösungen zugesetzt.

**[0012]** Im zweiten Schritt der Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C und besonders bevorzugt von 70 bis 90 °C. Vorzugsweise werden der erste und der zweite Schritt der Bleichstufe bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid erfolgt im zweiten Schritt vorzugsweise für eine Dauer von 60 bis 180 min, besonders bevorzugt 90 bis 120 min. Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und die Menge an als Katalysator verwendetem Molybdat oder Wolframat werden vorzugsweise so gewählt, dass im zweiten Schritt mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % und besonders bevorzugt mehr als 99 % des eingesetzten Wasserstoffperoxids umgesetzt werden.

**[0013]** Im zweiten Schritt der Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid vorzugsweise im gleichen pH-Bereich durchgeführt wie die Umsetzung mit Chlordioxid im ersten Schritt. Falls erforderlich, wird zur Einstellung des pH-Werts nochmals Säure zugesetzt. In der Regel ist allerdings nach dem ersten Schritt keine weitere Einstellung des pH-Werts erforderlich.

**[0014]** Die Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff mit Chlordioxid oder Wasserstoffperoxid durchgeführt werden.

**[0015]** Vorzugsweise wird die Bleichstufe kontinuierlich in einer Vorrichtung aus einem Steigrohr und einem Bleichturm durchgeführt, bei der das obere Ende des Steigrohrs mit dem oberen Ende des Bleichturms verbunden ist. Die wässrige Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff wird dabei dem Steigrohr am unteren Ende zugeführt. Chlordioxid wird im unteren Bereich des Steigrohrs der Mischung zugegeben und die Mischung durchfließt nach Zugabe des Chlordioxids

das Steigrohr in aufsteigender Strömung innerhalb von 5 bis 30 min, sodass der erste Schritt der Bleichstufe im Steigrohr erfolgt. Die resultierende Mischung wird dem Steigrohr oben entnommen und dem Bleichturm oben zugeführt. Wasserstoffperoxid wird in einem oberen Bereich des Steigrohrs oder oben im Bleichturm der Mischung zugegeben und nach Zugabe des Wasserstoffperoxids durchfließt die Mischung den Bleichturm in absteigender Strömung innerhalb von 60 bis 180 min, sodass der zweite Schritt der Bleichstufe im Bleichturm erfolgt. In dieser Ausführungsform kann die Bleichstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem typischen Bleichturm zur Bleiche von Zellstoff mit einem Minimum an Umbauten der Vorrichtung durchgeführt werden, sodass eine bestehende Anlage zur Bleiche von Zellstoff mit geringem Aufwand zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umgerüstet werden kann.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich zur Bleichstufe eine der Bleichstufe nachfolgende Extraktion des Zellstoffs mit einer wässrigen alkalischen Lösung und eine darauf nachfolgende zusätzliche Bleichstufe, in der in einem ersten Schritt der Zellstoff in einer wässrigen Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff mit 0,04 bis 0,4 Gew.-% Chlordioxid, bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff, bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 2 bis 7 umgesetzt wird, bis mindestens 90% des eingesetzten Chlordioxids umgesetzt sind, und die im ersten Schritt erhaltene Mischung ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit 0,1 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff, bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 10 bis 12,5 weiter umgesetzt wird.

**[0017]** In dieser bevorzugten Ausführungsform kann die Extraktion des Zellstoffs mit einer wässrigen alkalischen Lösung in gleicher Weise durchgeführt werden, wie die in den bekannten ECF-Bleichsequenzen im Anschluß an eine D<sub>0</sub>-Bleichstufe verwendete alkalische Extraktion. Vorzugsweise erfolgt die Extraktion unter Zusatz von Sauerstoff als E<sub>O</sub>-Stufe, unter Zusatz von Wasserstoffperoxid als E<sub>P</sub>-Stufe oder unter Zusatz sowohl von Sauerstoff als auch von Wasserstoffperoxid als E<sub>OP</sub>-Stufe. Zwischen der erfindungsgemäßen Bleichstufe und der Extraktion des Zellstoffs mit einer wässrigen alkalischen Lösung sowie zwischen der Extraktion des Zellstoffs mit einer wässrigen alkalischen Lösung und der zusätzlichen Bleichstufe wird vorzugsweise eine Wäsche des Zellstoffs durchgeführt, um den Verbrauch an Alkali in der Extraktion und den Verbrauch an Säure in der zusätzlichen Bleichstufe zu verringern und um in der Bleichstufe und der Extraktion vom Zellstoff abgespaltene Verbindungen zu entfernen.

**[0018]** In der zusätzlichen Bleichstufe wird in einem ersten Schritt der Zellstoff in einer wässrigen Mischung nochmals mit Chlordioxid bei einem pH im Bereich von 2 bis 7 umgesetzt, bis mehr als 90%, vorzugsweise mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 99% des Chlordioxids umgesetzt sind. Am meisten bevorzugt wird das Chlordioxid im ersten Schritt vollständig umgesetzt. Im Anschluss an den ersten Schritt wird die im ersten Schritt erhaltene Mischung dann ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit Wasserstoffperoxid bei einem pH im Bereich von 10 bis 12,5 umgesetzt.

**[0019]** Im ersten Schritt der zusätzlichen Bleichstufe erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Chlordioxid bei einer Stoffdichte im Bereich von 3 bis 30 %, d.h. die Umsetzung erfolgt in einer wässrigen Mischung mit einem Gehalt von 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff, berechnet als trockener Zellstoff bezogen auf die Gesamtmasse der wässrigen Mischung. Vorzugsweise liegt die Stoffdichte im Bereich von 5 bis 20 % und besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 15 %. Chlordioxid wird dabei in einer Menge von 0,04 bis 0,4 Gew.-% Chlordioxid, vorzugsweise 0,08 bis 0,2 Gew.-% Chlordioxid, bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff, eingesetzt.

**[0020]** Im ersten Schritt der zusätzlichen Bleichstufe erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Chlordioxid bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C und besonders bevorzugt von 70 bis 90 °C. Die Umsetzung erfolgt bei einem pH-Wert der wässrigen Mischung im Bereich von 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 6 und besonders bevorzugt 4 bis 6. Der pH-Wert der wässrigen Mischung wird vorzugsweise durch Zugabe einer anorganischen Säure, besonders bevorzugt durch Zugabe von Schwefelsäure oder Salzsäure eingestellt. Die zur Umsetzung des Chlordioxids erforderliche Reaktionszeit hängt von der Reaktionstemperatur und der Konzentration an Chlordioxid ab und beträgt vorzugsweise 5 bis 30 min und besonders bevorzugt 10 bis 20 min.

**[0021]** Im zweiten Schritt der zusätzlichen Bleichstufe erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid bei einem pH im Bereich von 10 bis 12,5, vorzugsweise 11 bis 12. Der pH-Wert der wässrigen Mischung wird dazu vorzugsweise durch Zugabe einer anorganischen Base, besonders bevorzugt durch Zugabe von Natronlauge, Calciumhydroxid oder Magnesiumhydroxid eingestellt. Wasserstoffperoxid wird in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff eingesetzt. Vorzugsweise werden 0,2 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,25 bis 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid eingesetzt. Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 35 bis 70 Gew.-% Wasserstoffperoxid zugesetzt. Bei Verwendung von Calciumhydroxid oder Magnesiumhydroxid erfolgt die Zugabe von Wasserstoffperoxid vorzugsweise nach der Zugabe der Base. Bei Verwendung von Natronlauge wird das Wasserstoffperoxid vorzugsweise gleichzeitig mit der Natronlauge, aber von ihr getrennt, zugesetzt.

**[0022]** Im zweiten Schritt der zusätzlichen Bleichstufe erfolgt die Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 60 bis 120 °C und besonders bevorzugt von 70 bis 90 °C. Vorzugsweise werden der erste und der zweite Schritt der Bleichstufe bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die

Umsetzung des Zellstoffs mit Wasserstoffperoxid erfolgt im zweiten Schritt vorzugsweise für eine Dauer von 60 bis 180 min, besonders bevorzugt 90 bis 120 min.

**[0023]** Vorzugsweise wird die zusätzliche Bleichstufe in gleicher Weise wie oben für die Bleichstufe beschrieben in einer Vorrichtung aus einem Steigrohr und einem Bleichturm durchgeführt.

**[0024]** Die bevorzugte Ausführungsform mit der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe hat gegenüber der in der üblichen ECF-Bleiche sowie der in US 6,048,437 verwendeten Bleichstufensequenz mit den abschließenden Stufen  $D_1$ -P den Vorteil, dass eine Bleichstufe und eine Wäsche eingespart werden. In der bevorzugten Ausführungsform mit Wäuschen vor und nach der alkalischen Extraktion ergibt sich für die Ausführungsform mit der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe die Bleichsequenz  $D/P_{cat}$ -E-D/P, wobei D/P für die erfindungsgemäße zusätzliche Bleichstufe steht, bzw. für die Ausführungsformen der alkalischen Extraktion mit Zusatz von Sauerstoff und/oder Wasserstoffperoxid die Bleichsequenzen  $D/P_{cat}$ -E<sub>O</sub>-D/P,  $D/P_{cat}$ -E<sub>P</sub>-D/P und  $D/P_{cat}$ -E<sub>OP</sub>-D/P stehen.

**[0025]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise vor der erfindungsgemäßen Bleichstufe  $D/P_{cat}$  eine Delignifizierung des Zellstoffs in einer Stufe O mit Sauerstoff unter alkalischen Bedingungen durchgeführt, besonders bevorzugt unter Druck. Dazu können alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Delignifizierung von Zellstoff mit Sauerstoff eingesetzt werden. Für die bevorzugte Ausführungsform mit der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe ergeben sich dann die erfindungsgemäßen Bleichsequenzen O-D/ $P_{cat}$ -E-D/P, O-D/ $P_{cat}$ -E<sub>O</sub>-D/P, O-D/ $P_{cat}$ -E<sub>P</sub>-D/P und O-D/ $P_{cat}$ -E<sub>OP</sub>-D/P.

**[0026]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich eine Rückgewinnung von Molybdat oder Wolframat entsprechend der Lehre von WO 2009/133053. In dieser Ausführungsform wird aus der im zweiten Schritt der Bleichstufe  $D/P_{cat}$  resultierenden Mischung eine wässrige Molybdat oder Wolframat enthaltende Lösung abgetrennt und aus dieser Lösung wird Molybdat oder Wolframat abgetrennt mit den Schritten in Kontakt bringen der Lösung mit einem wasserunlöslichen, kationisierten anorganischen Trägermaterial bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 6 unter Erhalt eines mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials und einer an Molybdat oder Wolframat abgereicherten wässrigen Lösung, Abtrennen des mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials von der an Molybdat oder Wolframat abgereicherten wässrigen Lösung, in Kontakt bringen des mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 14 unter Erhalt eines an Molybdat oder Wolframat abgereicherten Trägermaterials und einer mit Molybdat oder Wolframat beladenen wässrigen Lösung und Abtrennen des an Molybdat oder Wolframat abgereicherten Trägermaterials von der mit Molybdat oder Wolframat beladenen wässrigen Lösung. Die im letzten Schritt abgetrennte, mit Molybdat oder Wolframat beladene wässrige Lösung wird dann in den zweiten Schritt der Bleichstufe zurückgeführt.

**[0027]** Vorzugsweise wird als kationisiertes anorganisches Trägermaterial ein kationisiertes Schichtsilikat, besonders bevorzugt ein mit einem quaternären Ammoniumsalz ionenausgetauschter Bentonit, eingesetzt. Darüber hinaus können für die Rückgewinnung von Molybdat oder Wolframat alle in WO 2009/133053 für die Schritte der Rückgewinnung beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden.

**[0028]** Im erfindungsgemäßen Verfahren kann in der erfindungsgemäßen Bleichstufe  $D/P_{cat}$  und/oder in der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe D/P zusätzlich ein Komplexbildner zusammen mit dem Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Dazu können alle aus dem Stand der Technik für die Verringerung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid in einer Bleiche von Zellstoff bekannten Komplexbildner verwendet werden. Vorzugsweise werden als Komplexbildner Aminocarbonsäuren oder Aminophosphonsäuren, wie z.B. Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylenetriaminpentaessigsäure (DTPA), N-Hydroxyethyl-N,N',N'-triessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylenetriaminpentamethylenphosphonsäure, Propyldiamintetramethylenphosphonsäure oder Dipropylenetriaminpentamethylenphosphonsäure, sowie deren Salze eingesetzt. Besonders bevorzugte Komplexbildner sind EDTA und DTPA sowie deren Natriumsalze. Die Komplexbildner werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff verwendet.

**[0029]** Die nachfolgenden Beispiele illustrieren das beanspruchte Verfahren, ohne jedoch den Gegenstand der Erfindung zu beschränken.

## Beispiele

**[0030]** Methoden:

Die Kappa-Zahl des Zellstoffs wurde nach TAPPI Standard T 236 om 99 bestimmt. Der Weißgrad des Zellstoffs wurde nach PAPTAC Standard E.1 bestimmt. Die Bestimmung des Weißgradverlusts durch Hitzealterung und der Post-Color-Zahl erfolgte mit den Methoden TAPPI UM 200 und TAPPI T 260. Die Viskosität des Zellstoffs wurde bestimmt nach TAPPI Standard T 236 om 99.

Alle Versuche wurden mit Eukalyptus-Kraftzellstoffen durchgeführt, der mit Sauerstoff unter alkalischen Bedingungen delignifiziert wurde. Die Kappa-Zahl und der Weißgrad der eingesetzten Zellstoffe ist in Tabelle 1 angeführt.

Die Bleichstufen wurden jeweils bei einer Stoffdichte von 10 % durchgeführt, indem der Zellstoff mit der entsprechenden

Menge Wasser und den in den Beispielen angegebenen Mengen an Bleichchemikalien gemischt und in einem Kunststoffbeutel in einem thermostatisierten Wasserbad auf der im Beispiel angegebenen Temperatur gehalten wurde. Abweichend davon wurde die alkalische mit Sauerstoff unterstützte Extraktion  $E_{OP}$  in den Beispielen 25 und 26 in einem rotierenden Autoklav bei einem Sauerstoffdruck von 3 bar durchgeführt. Die angegebenen Mengen an Bleichchemikalien beziehen sich auf die Masse des trockenen, in die Bleichsequenz eingesetzten Zellstoffs. Für die katalysierte Bleiche mit Wasserstoffperoxid wurde als Katalysator Natriummolybdat in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Die Wäschen zwischen den Bleichstufen erfolgten jeweils durch Zugabe von entsalztem Wasser bis zu einer Stoffdichte von 2 %, intensives Rühren der erhaltenen Suspension und Abtrennen des Zellstoffs aus dieser Suspension durch Vakuumfiltration und Zentrifugation.

Tabelle 1 Kappa-Zahl und Weißgrad der eingesetzten Zellstoffe

| Zellstoff | eingesetzt in den Versuchen | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO |
|-----------|-----------------------------|------------|-------------------|
| A         | 1 - 6                       | 10,0       | 50,1              |
| B         | 7 - 15                      | 10,5       | 56,9              |
| C         | 16, 17                      | 10,3       | 56,6              |
| D         | 18 - 21                     | 10,3       | 52,3              |
| E         | 22 - 25                     | 10,3       | 55,1              |
| F         | 26, 27                      | 12,9       | 47,9              |

#### [0031] Vergleich von Bleichstufen:

In den Beispielen 1 bis 5 wurde Zellstoff A mit den in Tabelle 2 angeführten Mengen an Chemikalien bei den in der Tabelle angeführten Bedingungen gebleicht. Tabelle 2 zeigt außerdem die Kappa-Zahl und den Weißgrad des Zellstoffs nach der Bleiche.

In Beispiel 1 wurden erfindungsgemäß zuerst nur Chlordioxid und Schwefelsäure und erst nach 15 min Wasserstoffperoxid und Natriummolybdat zugesetzt. Zum Zeitpunkt der Zugabe von Wasserstoffperoxid war alles Chlordioxid umgesetzt. Zu Ende der Bleichstufe ließ sich noch 34 % des eingesetzten Wasserstoffperoxid nachweisen.

In Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß) wurden entsprechend der Lehre von US 6,048,437 Chlordioxid, Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Natriummolybdat gleichzeitig zugesetzt. Zu Ende der Bleichstufe ließ sich noch 11 % des eingesetzten Wasserstoffperoxid nachweisen.

In Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß) wurde die Reihenfolge der Zugabe von Chlordioxid und Wasserstoffperoxid gegenüber der erfindungsgemäßen Bleichstufe vertauscht, d.h. es wurden zuerst Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Natriummolybdat zugesetzt und erst nach 120 min wurde Chlordioxid zugesetzt. Zu Ende der Bleichstufe war das eingesetzte Wasserstoffperoxid vollständig umgesetzt.

In den Beispielen 4 und 5 (nicht erfindungsgemäß) wurde ohne Chlordioxid bzw. ohne Wasserstoffperoxid gebleicht und in Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß) wurde nur Schwefelsäure und kein Bleichmittel zugesetzt.

Beispiel 1 zeigt im Vergleich mit Beispiel 2, dass mit der erfindungsgemäßen einstufigen Bleiche  $D/P_{cat}$  eine ebenso starke Delignifizierung und Bleiche erzielt wird wie mit der aus US 6,048,437 bekannten Bleiche  $DP_{cat}$ . Dies ist überraschend und aus dem Stand der Technik von US 6,048,437 nicht vorhersehbar, da im Stand der Technik eine synergistische Wirkung der gleichzeitigen Einwirkung von Chlordioxid, Wasserstoffperoxid und Molybdat gelehrt wird, die zu einer stärkeren Bleiche gegenüber der getrennten Bleiche mit Chlordioxid und Wasserstoffperoxid führen soll. Beispiel 3 zeigt, dass es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Wirksamkeit der Bleiche auf die Reihenfolge der Zugabe von Chlordioxid und Wasserstoffperoxid ankommt, was aus den Versuchsdaten von US 6,048,437 ebenfalls nicht vorhersehbar war.

| Zweistufige Bleiche von Zellstoff A mit einer Sequenz 0-Bleiche |                         |                                |                               |       |                  |              |             |                   |        |      |            |                   |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|------------------|--------------|-------------|-------------------|--------|------|------------|-------------------|
| Versuch                                                         | Stufe                   | Chemikalie in Gew.-%           |                               |       |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Tempe-ratur in °C | pH     |      | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO |
|                                                                 |                         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo    | ClO <sub>2</sub> |              |             |                   | Beginn | Ende |            |                   |
| 1                                                               | D/<br>P <sub>cat</sub>  | 0,3                            | 1,0                           | 0, 05 | 0,76             | 0,20         | 15<br>120   | 90                |        | 3,1  | 1,6        | 73,4              |
| 2*                                                              | DP <sub>cat</sub>       | 0,3                            | 1,0                           | 0, 05 | 0,76             | 0,20         | 135         | 90                |        | 2, 9 | 1,7        | 73,1              |
| 3*                                                              | P <sub>cat</sub> /<br>D | 0,3                            | 1,0                           | 0, 05 | 0,76             | 0,20         | 120<br>15   | 90                |        | 3,0  | 1,7        | 71,9              |
| 4*                                                              | P <sub>cat</sub>        | 0, 6                           | 1,0                           | 0, 05 |                  |              | 135         | 90                | 3,1    | 3,9  | 3,4        | 56,2              |
| 5*                                                              | D                       |                                |                               |       | 0,76             | 0,20         | 135         | 90                |        | 2,9  | 3,1        | 65,9              |
| 6*                                                              |                         | 0,8                            |                               |       |                  |              | 135         | 90                | 2,8    | 3,0  | 6,4        | 52,6              |
| *Nicht erfindungsgemäß                                          |                         |                                |                               |       |                  |              |             |                   |        |      |            |                   |

**[0032]** Dreistufige Sequenz mit Bleichstufe und E<sub>p</sub>-Stufe:

In den Beispielen 7 bis 14 wurde Zellstoff B mit den in Tabelle 3 angeführten Mengen an Chemikalien bei den in der Tabelle angeführten Bedingungen gebleicht. Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Zellstoffs sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

5 Beispiel 7 zeigt im Vergleich mit den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 9 bis 12, die mit vergleichbaren Mengen an Bleichmittel durchgeführt wurden, dass die gegenüber dem Stand der Technik unerwartet hohe Delignifizierung und Bleiche auch in Kombination mit einer nachgeschalteten alkalischen Extraktionsstufe E<sub>p</sub> erreicht wird. Darüber hinaus zeigen die Beispiele auch, dass bei der erfindungsgemäßen Bleichstufe der oxidative Abbau von Cellulose besonders gering ist, erkennbar an der hohen Viskosität des gebleichten Zellstoffs, d.h. die erfindungsgemäße Bleichstufe ist  
10 besonders faserschonend und liefert deshalb einen Zellstoff, mit dem sich reißfestere Papiere herstellen lassen. Außerdem wird mit der erfindungsgemäßen Bleichstufe eine Verbesserung der Vergilbungsbeständigkeit des Zellstoffs erreicht, erkennbar an der niedrigeren Post-Color-Zahl (PC-Zahl) nach Hitzealterung.

Beispiel 14 zeigt im Vergleich mit dem nicht erfindungsgemäßen Beispiel 13, dass mit der erfindungsgemäßen Bleichstufe wesentlich weniger Bleichchemikalien als bei einer Bleiche nur mit Chlordioxid benötigt werden, um den gleichen Grad  
15 an Delignifizierung, d.h. die gleiche Kappa-Zahl zu erreichen und dass sich die benötigte Menge an Chlordioxid um 70 % reduzieren lässt, was zu einer entsprechenden Reduktion der Bildung von unerwünschten chlororganischen Verbindungen führt.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

| Dreistufige Bleiche von Zellstoff B mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |             |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|-------------|
| Versuch                                                                        | Stufe               | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     |             |
|                                                                                |                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn | Ende        |
| 7                                                                              | D/P <sub>cat</sub>  | 0,85                           |      | 0,5                           | 0,05 | 0,60             | 0,15         | 15          | 90               |        |             |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 105<br>60   | 80               | 12,0   | 2,6<br>10,9 |
| 8*                                                                             | DP <sub>cat</sub>   | 0,85                           |      | 0,5                           | 0,05 | 0,60             | 0,15         | 120         | 90               |        | 2,9         |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 10,9        |
| 9*                                                                             | P <sub>cat</sub> /D | 0,85                           |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 105         | 90               |        |             |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      | 0,60             | 0,15         | 15<br>60    | 80               | 11,9   | 2,8<br>10,9 |
| 10*                                                                            | P <sub>cat</sub> /D | 0,85                           |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 15          | 90               |        |             |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      | 0,60             | 0,15         | 105<br>60   | 80               | 12,0   | 2,9<br>10,8 |
| 11*                                                                            | D                   | 0,85                           |      |                               |      | 0,60             | 0,15         | 120         | 90               |        | 2,4         |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 10,7   | 10,7        |
| 12*                                                                            | P <sub>cat</sub>    | 1,0                            |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 120         | 90               |        | 3,0         |
|                                                                                | E <sub>P</sub>      |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 10,9        |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                         |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |             |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Versuch                | Stufe              | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     |             |
|------------------------|--------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|-------------|
|                        |                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn | Ende        |
| 13*                    | D                  | 0,75                           |      |                               |      | 1,0              | 0,25         | 120         | 90               |        | 2,5         |
|                        | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,9   | 10,9        |
| 14                     | D/P <sub>cat</sub> | 0,3                            |      |                               |      | 0, 30            | 0, 075       | 15          | 90               |        |             |
|                        | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,5<br>0,4                    | 0,05 |                  |              | 105<br>60   | 80               | 12,1   | 3,7<br>11,0 |
| *Nicht erfindungsgemäß |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |             |

Tabelle 4

| Dreistufige Bleiche von Zellstoff B mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> |                                    |            |                   |                     |                                     |         |                                     |         |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
| Versuch                                                                        | Sequenz                            | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO | Viskosität in mPa*s | Hitzealterung feucht                |         | Hitzealterung trocken               |         |
|                                                                                |                                    |            |                   |                     | Weißgrad-änderung in Prozentpunkten | PC-Zahl | Weißgrad-änderung in Prozentpunkten | PC-Zahl |
| 7                                                                              | D/P <sub>cat</sub> -E <sub>P</sub> | 1,4        | 84,5              | 22,7                | -1,9                                | 0,41    | -2,1                                | 0, 46   |
| 8*                                                                             | DP <sub>cat</sub> -E <sub>P</sub>  | 1,6        | 83,6              | 19,9                | -1,8                                | 0,42    | -2,1                                | 0, 49   |
| 9*                                                                             | P <sub>cat</sub> /D-E <sub>P</sub> | 1,5        | 82, 5             | 22,1                | -2,1                                | 0,53    | -2,3                                | 0,59    |
| 10*                                                                            | P <sub>cat</sub> /D-E <sub>P</sub> | 1,7        | 81,9              | 20,7                | -2,0                                | 0,53    | -1,9                                | 0, 50   |
| 11*                                                                            | D-E <sub>P</sub>                   | 2,7        | 82,7              | 21,7                | -2,5                                | 0,64    | -2,2                                | 0,55    |
| 12*                                                                            | P <sub>cat</sub> -E <sub>P</sub>   | 3,2        | 71,9              | 21,4                | -1,7                                | 0,83    | -1,9                                | 0, 94   |
| 13*                                                                            | D-E <sub>P</sub>                   | 2,2        | 84,9              | 19,3                | -2,3                                | 0,49    | -2,5                                | 0,54    |
| 14                                                                             | D/P <sub>cat</sub> -E <sub>P</sub> | 2,2        | 82,7              | 21,2                | -2,7                                | 0,69    | -1,7                                | 0,42    |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                         |                                    |            |                   |                     |                                     |         |                                     |         |

**[0033]** Fünfstufige Sequenz O-Bleichstufe-E<sub>P</sub>-D-P:

In den Beispielen 15 und 16 wurde Zellstoff C und in den Beispielen 17 bis 20 Zellstoff E mit den in Tabelle 5 angeführten Mengen an Chemikalien bei den in der Tabelle angeführten Bedingungen gebleicht. Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Zellstoffs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

5 Die Beispiele 15 (erfindungsgemäß) und 16 (nicht erfindungsgemäß) sowie 17 (erfindungsgemäß) und 18 (nicht erfindungsgemäß) zeigen, dass mit einer vollständigen Bleichsequenz aus der erfindungsgemäßen Bleichstufe D/P<sub>cat</sub> und nachfolgenden Stufen E<sub>P</sub>-D-P entsprechend dem Stand der Technik mit einer geringeren Menge an Chlordioxid als bei einer Bleiche nur mit Chlordioxid in einer Sequenz D<sub>0</sub>-E<sub>P</sub>-D<sub>1</sub>-P der gleiche Weißgrad von mehr als 89,5 % mit einem geringeren Einsatz an Chlordioxid erreicht werden kann und dabei gleichzeitig ein Zellstoff mit deutlich verbesserter

10 Vergilbungsbeständigkeit, erkennbar an der geringeren Post-Color-Zahl, erhalten wird.

Die Beispiele 19 und 20 zeigen, dass sich mit der erfindungsgemäßen Bleichstufe der gleiche Weißgrad auch mit einer Bleiche bei niedrigeren Temperaturen und damit verringertem Energieverbrauch erzielen lässt, wenn die Menge an Molybdat erhöht wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5

| Fünfstufige Bleiche von Zellstoff C mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> -D-P |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|------|
| Versuch                                                                             | Stufe              | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     | Ende |
|                                                                                     |                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn |      |
| 15                                                                                  | D/P <sub>cat</sub> | 0,2                            |      |                               |      | 0,29             | 0,075        | 15          | 90               |        |      |
|                                                                                     |                    | 0,05                           |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 105         |                  |        | 2,6  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 10,9 |
|                                                                                     | D                  |                                |      |                               |      | 0,11             |              | 120         | 85               |        | 4,9  |
|                                                                                     | P                  |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               | 11,8   | 10,8 |
| 16*                                                                                 | D                  | 0,5                            |      |                               |      | 0,59             | 0,15         | 120         | 90               |        | 2,9  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 10,9 |
|                                                                                     | D                  |                                |      |                               |      | 0,08             |              | 120         | 85               |        | 5,1  |
|                                                                                     | P                  |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               | 11,8   | 10,9 |
|                                                                                     |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                              |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Fünfstufige Bleiche von Zellstoff D mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> -D-P |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|------|
| Versuch                                                                             | Stufe              | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     |      |
|                                                                                     |                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn | Ende |
| 17                                                                                  | D/P <sub>cat</sub> | 0, 4                           |      |                               |      | 0,57             | 0,15         | 15          | 90               |        |      |
|                                                                                     |                    |                                |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 105         |                  |        | 3,0  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,9   | 10,8 |
|                                                                                     | D                  | 0,15                           |      |                               |      | 0,23             |              | 120         | 80               |        | 4,1  |
| 18*                                                                                 | P                  |                                | 0,6  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,6   | 10,6 |
|                                                                                     | D                  | 0,4                            |      |                               |      | 0,78             | 0,20         | 120         | 90               |        | 2,8  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,1   | 10,9 |
|                                                                                     | D                  | 0,15                           |      |                               |      | 0,23             |              | 120         | 80               |        | 4,5  |
| 19                                                                                  | P                  |                                | 0,6  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,6   | 10,6 |
|                                                                                     | D/P <sub>cat</sub> | 0, 4                           |      |                               | 0,10 | 0,57             | 0,15         | 15          | 80               |        |      |
|                                                                                     |                    |                                |      | 0,5                           |      |                  |              | 105         |                  |        | 3,2  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 11,0 |
| 20                                                                                  | D                  | 0,15                           |      |                               |      | 0,23             |              | 120         | 80               |        | 4,1  |
|                                                                                     | P                  |                                | 0,6  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,5   | 10,6 |
|                                                                                     | D/P <sub>cat</sub> | 0, 4                           |      |                               | 0,15 | 0,57             | 0,15         | 15          | 70               |        |      |
|                                                                                     |                    |                                |      | 0,5                           |      |                  |              | 105         |                  |        | 3,2  |
|                                                                                     | E <sub>P</sub>     |                                | 1,2  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 12,0   | 10,8 |
|                                                                                     | D                  | 0,15                           |      |                               |      | 0,23             |              | 120         | 80               |        | 4,1  |
|                                                                                     | P                  |                                | 0,6  | 0,4                           |      |                  |              | 60          | 80               | 11,5   | 10,6 |
|                                                                                     |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                              |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |

Tabelle 6

| Fünfstufige Bleiche von Zellstoff C mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> -D-P |                                                |            |                   |                                    |         |                                    |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|-------------------|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Versuch                                                                             | Stufe                                          | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO | Hitzealterung feucht               |         | Hitzealterung trocken              |         |
|                                                                                     |                                                |            |                   | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl |
| 15                                                                                  | D/P <sub>cat</sub><br>E <sub>P</sub><br>D<br>P | 2,2        | 89,8              | -2,1                               | 0,28    | -1,7                               | 0,22    |
| 16*                                                                                 | D<br>E <sub>P</sub><br>D<br>P                  | 2,9        | 89,9              | -3,7                               | 0,54    | -2,6                               | 0,36    |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                              |                                                |            |                   |                                    |         |                                    |         |

Tabelle 6 (Fortsetzung)

| Fünfstufige Bleiche von Zellstoff D mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>P</sub> -D-P |                                                |            |                   |                                    |         |                                    |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|-------------------|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Versuch                                                                             | Stufe                                          | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO | Hitzealterung feucht               |         | Hitzealterung trocken              |         |
|                                                                                     |                                                |            |                   | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl |
| 17                                                                                  | D/P <sub>cat</sub><br>E <sub>P</sub><br>D<br>P | 2,0        | 89,9              | -1,4                               | 0,18    | -1,8                               | 0,24    |
| 18*                                                                                 | D<br>E <sub>P</sub><br>D<br>P                  | 2,2        | 89,7              | -1,5                               | 0,20    | -1,8                               | 0,24    |
| 19                                                                                  | D/P <sub>cat</sub><br>E <sub>P</sub><br>D<br>P | 2,6        | 89,7              | -1,6                               | 0,21    | -2,2                               | 0,30    |
| 20                                                                                  | D/P <sub>cat</sub><br>E <sub>P</sub><br>D<br>P | 2,9        | 89,6              | -2,1                               | 0,29    | -2,4                               | 0,34    |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                              |                                                |            |                   |                                    |         |                                    |         |

**[0034]** Vierstufige Sequenz O-Bleichstufe-E<sub>P</sub>-D/P:

In den Beispielen Beispielen 21 bis 24 wurde Zellstoff E mit den in Tabelle 7 angeführten Mengen an Chemikalien bei den in der Tabelle angeführten Bedingungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe gebleicht. Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Zellstoffs sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Beispiel 21 zeigt im Vergleich mit den nicht erfindungsgemäßen Beispielen 22 bis 24, dass die in den vorangehenden Beispielen gezeigten Vorteile der erfindungsgemäßen Bleichstufe auch dann erzielt werden, wenn in einer vollständigen Bleichsequenz an Stelle der üblicherweise eingesetzten Bleichstufen D-P mit zwischengeschalteter Wäsche eine erfin-

## EP 2 345 760 A1

dungsgemäße zusätzliche Bleichstufe D/P ohne Wäsche zwischen der Bleiche mit Chlordioxid im Säuren und mit Wasserstoffperoxid im Alkalischen verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 7

| Vierstufige Bleiche von Zellstoff E mit einer Sequenz O-Bleiche-EP-D/P |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|------|
| Versuch                                                                | Stufe               | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     |      |
|                                                                        |                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn | Ende |
| 21                                                                     | D/P <sub>cat</sub>  | 0,5                            |      |                               |      | 0,59             | 0,15         | 15          | 90               | 11,7   | 3,0  |
|                                                                        |                     |                                |      | 0,5                           | 0,05 |                  |              | 105         | 90               |        | 3,0  |
|                                                                        | E <sub>P</sub>      |                                | 1,1  | 0,5                           |      |                  |              | 60          | 85               |        | 10,6 |
|                                                                        | D/P                 | 0,1                            |      |                               |      | 0,08             |              | 10          | 85               |        | 5,5  |
|                                                                        |                     |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               |        | 11,3 |
| 22*                                                                    | DP <sub>cat</sub>   | 0,5                            |      | 0,5                           | 0,05 | 0,59             | 0,15         | 120         | 90               | 11,7   | 3,1  |
|                                                                        | E <sub>P</sub>      |                                | 1,1  | 0,5                           |      |                  |              | 60          | 85               |        | 10,6 |
|                                                                        | D/P                 | 0,1                            |      |                               |      | 0,08             |              | 10          | 85               |        | 5,5  |
|                                                                        |                     |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               |        | 10,6 |
|                                                                        |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
| 23*                                                                    | P <sub>cat</sub> /D | 0,6                            |      | 0,5                           | 0,05 |                  | 0,15         | 105         | 90               | 11,6   |      |
|                                                                        |                     |                                |      |                               |      | 0,59             |              | 15          | 90               |        | 3,0  |
|                                                                        | E <sub>P</sub>      |                                | 1,1  | 0,5                           |      |                  |              | 60          | 85               |        | 10,5 |
|                                                                        | D/P                 | 0,1                            |      |                               |      | 0,08             |              | 10          | 85               |        | 5,7  |
|                                                                        |                     |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               |        | 10,6 |
| 24*                                                                    | D                   | 0,5                            |      |                               |      | 0,78             | 0,25         | 120         | 90               | 11,6   | 3,0  |
|                                                                        | E <sub>P</sub>      |                                | 1,1  | 0,5                           |      |                  |              | 60          | 85               |        | 10,4 |
|                                                                        | D/P                 | 0,1                            |      |                               |      | 0,08             |              | 10          | 85               |        | 5,5  |
|                                                                        |                     |                                | 0,7  | 0,5                           |      |                  |              | 90          | 85               |        | 10,6 |
|                                                                        |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                 |                     |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |      |

Tabelle 8

| Vierstufige Bleiche von Zellstoff E mit einer Sequenz 0-Bleiche-E <sub>P</sub> -D/P |                   |                                      |         |                                      |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| Versuch                                                                             | Weißgrad in % ISO | Hitzealterung feucht                 |         | Hitzealterung trocken                |         |
|                                                                                     |                   | Weißgrad-änderung in Prozent-punkten | PC-Zahl | Weißgrad-änderung in Prozent-punkten | PC-Zahl |
| 21                                                                                  | 90,1              | -1,7                                 | 0,22    | -1,7                                 | 0,22    |
| 22*                                                                                 | 89,7              | -1,8                                 | 0,24    | -2,3                                 | 0,31    |
| 23*                                                                                 | 88,9              | -3,4                                 | 0,53    | -3,0                                 | 0,46    |
| 24*                                                                                 | 90,2              | -4,3                                 | 0,63    | -2,4                                 | 0,32    |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                              |                   |                                      |         |                                      |         |

**[0035]** Bleichsequenz O-D/P<sub>cat</sub>-E<sub>OP</sub>-D/P:

In den Beispielen Beispielen 25 und 26 wurde Zellstoff F mit den in Tabelle 9 angeführten Mengen an Chemikalien bei den in der Tabelle angeführten Bedingungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe gebleicht. Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Zellstoffs sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Beispiel 25 zeigt, dass mit der erfindungsgemäßen Bleichstufe und der erfindungsgemäßen zusätzlichen Bleichstufe gegenüber der am häufigsten verwendeten ECF-Bleichsequenz O-D<sub>0</sub>-E<sub>OP</sub>-D<sub>1</sub>-P mit einer um 38 % verringerten Menge an Chlordioxid und bei Einsparung einer Bleichstufe, d.h. geringerem apparativen Aufwand, ein Zellstoff erhalten wird, der praktisch den gleichen Weißgrad aufweist, aber zusätzlich deutlich vergilbungsbeständiger und weniger oxidativ geschädigt ist.

Tabelle 9

| Bleiche von Zellstoff F mit einer E <sub>OP</sub> -Stufe |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |       |
|----------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------|-------|
| Versuch                                                  | Stufe              | Chemikalie in Gew.-%           |      |                               |      |                  | Kappa-Faktor | Zeit in min | Temperatur in °C | pH     |       |
|                                                          |                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Mo   | ClO <sub>2</sub> |              |             |                  | Beginn | Ende  |
| 25                                                       | D/P <sub>cat</sub> | 0,3                            |      | 0,5                           | 0,05 | 0, 61            | 0,125        | 15          | 90               |        | 3,2   |
|                                                          |                    |                                | 0,35 |                               |      |                  |              | 105         | 90               |        | 3,5   |
|                                                          | E <sub>OP</sub>    |                                | 1, 0 |                               |      | 90               |              | 85          | 10, 4            |        |       |
|                                                          | D/P                | 0,2                            |      |                               | 0,19 | 10               |              | 85          | 4,5              |        |       |
|                                                          |                    |                                | 0,9  | 0,25                          |      |                  |              | 90          | 85               | 11,1   | 10,7  |
| 26*                                                      | D <sub>0</sub>     | 0,5                            |      |                               |      | 0,98             | 0,20         | 100         | 90               |        | 3,0   |
|                                                          | E <sub>OP</sub>    |                                | 1, 0 | 0,35                          |      |                  |              | 90          | 85               |        | 10, 3 |
|                                                          | D <sub>1</sub>     | 0,15                           |      |                               | 0,19 | 70               |              | 80          | 4,5              |        |       |
|                                                          | P                  |                                | 0,4  | 0,25                          |      |                  |              | 70          | 80               | 11,4   | 10,2  |
| *Nicht erfindungsgemäß                                   |                    |                                |      |                               |      |                  |              |             |                  |        |       |

Tabelle 10

| Vierstufige Bleiche von Zellstoff F mit einer Sequenz O-Bleiche-E <sub>OP</sub> -D/P |                                                          |            |                   |                     |                                    |         |                                    |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|-------------------|---------------------|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Versuch                                                                              | Stufe                                                    | Kappa-Zahl | Weißgrad in % ISO | Viskosität in mPa*s | Hitzealterung feucht               |         | Hitzealterung trocken              |         |
|                                                                                      |                                                          |            |                   |                     | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl | Weißgradänderung in Prozentpunkten | PC-Zahl |
| 25                                                                                   | D/P <sub>cat</sub><br>E <sub>OP</sub><br>D/P             | 2,7        | 89,5              | 26,0                | -1,7                               | 0,23    | -1,7                               | 0,23    |
| 26*                                                                                  | D <sub>0</sub><br>E <sub>OP</sub><br>D <sub>1</sub><br>P | 2,7        | 89,7              | 20,1                | -3,2                               | 0,46    | -2,9                               | 0,41    |
| *Nicht erfindungsgemäß                                                               |                                                          |            |                   |                     |                                    |         |                                    |         |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Delignifizierung und Bleiche von Zellstoff, umfassend eine Bleichstufe, in der

a) in einem ersten Schritt Zellstoff in einer wässrigen Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff mit Chlordioxid in einer Menge entsprechend einem Kappa-Faktor im Bereich von 0,02 bis 0,25 bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 2 bis 7 umgesetzt wird bis mehr als 90% des Chlordioxids umgesetzt ist und

b) die im ersten Schritt erhaltene Mischung ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit 0,1 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Molybdat in einer Menge von 10 bis 2000 ppm Molybdän oder eines Wolframats in einer Menge von 200 bis 10000 ppm Wolfram bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C weiter umgesetzt wird, wobei die Mengen jeweils auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff bezogen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** der erste und der zweite Schritt bei einer Temperatur von 60 bis 120 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** die Mischung im ersten Schritt 5 bis 30 min, bevorzugt 10 bis 20 min umgesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** die Mischung im ersten Schritt umgesetzt wird bis das Chlordioxid vollständig umgesetzt ist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** die im ersten Schritt erhaltene Mischung im zweiten Schritt 60 bis 180 min, bevorzugt 90 bis 120 min mit Wasserstoffperoxid umgesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** die Bleichstufe kontinuierlich in einer Vorrichtung aus einem Steigrohr und einem Bleichturm durchgeführt wird, wobei die wässrige Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff dem Steigrohr am unteren Ende zugeführt wird, das Chlordioxid im unteren Bereich des Steigrohrs der Mischung zugegeben wird, im ersten Schritt die Mischung nach Zugabe des Chlordioxids das Steigrohr in aufsteigender Strömung innerhalb von 5 bis 30 min durchfließt, die resultierende Mischung dem Steigrohr oben entnommen und dem Bleichturm oben zugeführt wird, das Wasserstoffperoxid in einem oberen Bereich des Steigrohrs oder oben im Bleichturm der resultierenden Mischung zugegeben wird und im zweiten Schritt die Mischung nach Zugabe des Wasserstoffperoxids den Bleichturm in absteigender Strömung innerhalb von 60 bis 180 min durchfließt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, zusätzlich umfassend eine der Bleichstufe nachfolgende Extraktion des Zellstoffs mit einer wässrigen alkalischen Lösung und eine darauf nachfolgende zusätzliche Bleichstufe, in der

a) in einem ersten Schritt der Zellstoff in einer wässrigen Mischung enthaltend 3 bis 30 Gew.-% Zellstoff mit 0,04 bis 0,4 Gew.-% Chlordioxid, bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff, bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 2 bis 7 umgesetzt wird bis mindestens 90% des eingesetzten Chlordioxids umgesetzt sind und

b) die im ersten Schritt erhaltene Mischung ohne Abtrennung von Bestandteilen der Mischung in einem zweiten Schritt mit 0,1 bis 5 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die eingesetzte Masse an trockenem Zellstoff, bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C und einem pH im Bereich von 10 bis 12,5 weiter umgesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** in der zusätzlichen Bleichstufe die im ersten Schritt erhaltene Mischung im zweiten Schritt 60 bis 180 min,

bevorzugt 90 bis 120 min umgesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** aus der im zweiten Schritt der Bleichstufe resultierenden Mischung eine wässrige Molybdat oder Wolframat enthaltende Lösung abgetrennt wird, aus dieser Lösung Molybdat oder Wolframat abgetrennt wird mit den Schritten

a) in Kontakt bringen der Lösung mit einem wasserunlöslichen, kationisierten anorganischen Trägermaterial bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 6 unter Erhalt eines mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials und einer an Molybdat oder Wolframat abgereicherten wässrigen Lösung,

b) Abtrennen des mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials von der an Molybdat oder Wolframat abgereicherten wässrigen Lösung,

c) in Kontakt bringen des mit Molybdat oder Wolframat beladenen Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 14 unter Erhalt eines an Molybdat oder Wolframat abgereicherten Trägermaterials und einer mit Molybdat oder Wolframat beladenen wässrigen Lösung, und

d) Abtrennen des an Molybdat oder Wolframat abgereicherten Trägermaterials von der mit Molybdat oder Wolframat beladenen wässrigen Lösung und die im letzten Schritt abgetrennte, mit Molybdat oder Wolframat beladene wässrige Lösung in den zweiten Schritt der Bleichstufe zurückgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** als kationisiertes anorganisches Trägermaterial ein kationisiertes Schichtsilikat, bevorzugt ein mit einem quaternären Ammoniumsalz ionenausgetauschter Bentonit, eingesetzt wird.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 19 7066

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                           |                                             |                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                       | Betrifft Anspruch                           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US 6 048 437 A (FUKUSHIMA TAKAMASA [JP] ET AL) 11. April 2000 (2000-04-11)<br>* Spalte 6, Zeile 25 - Spalte 8, Zeile 41; Ansprüche 1-14; Beispiele 1-19 * | 1-5,7,8                                     | INV.<br>D21C9/10                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US 6 432 266 B1 (FUKUSHIMA TAKAMASA [JP] ET AL) 13. August 2002 (2002-08-13)<br>* Ansprüche 1-15; Beispiele 1-19 *                                        | 1-5,7,8                                     |                                    |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | WO 2009/133053 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; DIETZ THOMAS [DE]; SUESS HANS ULRICH [DE]) 5. November 2009 (2009-11-05)<br>* das ganze Dokument *           | 9,10                                        |                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | WO 96/37654 A1 (MO OCH DOMSJOE AB [SE]; AGNEMO ROLAND [SE]; HAEGGLUND CURT [SE]) 28. November 1996 (1996-11-28)<br>* das ganze Dokument *                 | 1-10                                        |                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US 6 660 128 B1 (BOURBONNAIS ROBERT [CA] ET AL) 9. Dezember 2003 (2003-12-09)<br>* das ganze Dokument *                                                   | 1-10                                        |                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US 2007/079944 A1 (AMIDON THOMAS E [US] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12)<br>* das ganze Dokument *                                                      | 1-10                                        |                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | WO 96/01921 A1 (INGERSOLL RAND CO [US]; PULP PAPER RES INST [CA]) 25. Januar 1996 (1996-01-25)<br>* das ganze Dokument *                                  | 1-10                                        |                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | US 2003/019596 A1 (RAGAUSKAS ARTHUR J [US] ET AL) 30. Januar 2003 (2003-01-30)<br>* das ganze Dokument *                                                  | 1-10                                        | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                           |                                             | D21C                               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                           |                                             |                                    |
| Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                           | Abschlußdatum der Recherche<br>7. Juni 2011 | Prüfer<br>Karlsson, Lennart        |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>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<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, 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<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                           |                                             |                                    |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 19 7066

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.

07-06-2011

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |               | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| US 6048437                                         | A  | 11-04-2000                    | CA                                | 2186066 A1    | 23-03-1997                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 3698178 B2    | 21-09-2005                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 9143891 A     | 03-06-1997                    |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| US 6432266                                         | B1 | 13-08-2002                    | KEINE                             |               |                               |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| WO 2009133053                                      | A1 | 05-11-2009                    | AU                                | 2009242220 A1 | 05-11-2009                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 2724024 A1    | 05-11-2009                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 2268840 A1    | 05-01-2011                    |
|                                                    |    |                               | KR                                | 20110007605 A | 24-01-2011                    |
|                                                    |    |                               | US                                | 2009274598 A1 | 05-11-2009                    |
|                                                    |    |                               | UY                                | 31791 A1      | 31-08-2009                    |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| WO 9637654                                         | A1 | 28-11-1996                    | AU                                | 5785096 A     | 11-12-1996                    |
|                                                    |    |                               | SE                                | 504340 C2     | 20-01-1997                    |
|                                                    |    |                               | SE                                | 9501897 A     | 23-11-1996                    |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| US 6660128                                         | B1 | 09-12-2003                    | KEINE                             |               |                               |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| US 2007079944                                      | A1 | 12-04-2007                    | KEINE                             |               |                               |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| WO 9601921                                         | A1 | 25-01-1996                    | AR                                | 000152 A1     | 21-05-1997                    |
|                                                    |    |                               | AR                                | 001152 A1     | 24-09-1997                    |
|                                                    |    |                               | BR                                | 9508387 A     | 25-11-1997                    |
|                                                    |    |                               | CA                                | 2194882 A1    | 25-01-1996                    |
|                                                    |    |                               | EP                                | 0797702 A1    | 01-10-1997                    |
|                                                    |    |                               | FI                                | 970105 A      | 07-03-1997                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 2926518 B2    | 28-07-1999                    |
|                                                    |    |                               | JP                                | 9508946 T     | 09-09-1997                    |
|                                                    |    |                               | RU                                | 2152467 C1    | 10-07-2000                    |
|                                                    |    |                               | ZA                                | 9506507 A     | 29-05-1996                    |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |
| US 2003019596                                      | A1 | 30-01-2003                    | KEINE                             |               |                               |
| -----                                              |    |                               |                                   |               |                               |

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 6048437 A [0004] [0024] [0031]
- WO 2009133053 A [0026] [0027]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **M. S. MANNING et al.** *J. Pulp Paper Sci.*, 2006, vol. 32, 58-62 [0004]