

(19)



(11)

EP 2 924 166 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.09.2015 Patentblatt 2015/40

(51) Int Cl.:
D21C 9/10 (2006.01) **D21B 1/04** (2006.01)
D21B 1/06 (2006.01) **D21B 1/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14161583.1**

(22) Anmeldetag: **25.03.2014**

(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: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Erren, Stefan**
67169 Kallstadt (DE)
• **Schöhaber, Dieter**
67149 Meckenheim (DE)
• **Schachtl, Martin**
84172 Buch (DE)
• **Ostipov, Pavel Vassilievitch**
125464 Moskau (RU)

(54) **Verfahren zur Herstellung von gebleichtem Holzfaserstoff**

(57) Verfahren zur Herstellung von gebleichtem Holzfaserstoff, umfassend die Schritte

- Delaminierung von größeren, gegebenenfalls mit Chemikalien und/oder Wasser vorbehandelter, Holzpartikeln zu modifizierten Holzpartikeln
- Zermahlen der in a) gewonnenen modifizierten Holzpartikel in einem oder mehreren Refiner,
- gegebenenfalls Behandlung des in Schritt b) erhaltenen Stoffs mit oxidativen oder reduktiven Bleichmitteln

dadurch gekennzeichnet, dass man Schritt a) und/oder Schritt b) in Gegenwart einer Zusammensetzung Z durchführt, wobei die Zusammensetzung Z eine oder mehrere der folgenden Komponenten (Z1) bis (Z3) enthält: ein Salz der dithionigen Säure $H_2S_2O_4$ (Z1), eine die dithionige Säure oder ein Derivat der dithionigen Säure generierende Verbindung (Z2), ein Salz der schwefligen Säure (Sulfit) plus Natriumtetraborhydrid (Z3) sowie gegebenenfalls Additive (Z4).

EP 2 924 166 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gebleichtem Holzfaserstoff, ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder hellen Holzwerkstoffen, gebleichter Holzfaserstoff und die Verwendung von gebleichtem Holzfaserstoff zur Herstellung von Papier oder Holzwerkstoffen, jeweils wie in den Ansprüchen definiert.

[0002] Holzfaserstoff (in der Fachwelt und hierin auch als "Holzstoff" bezeichnet) ist ein wichtiges und in großen Mengen hergestelltes Ausgangsmaterial für die Herstellung bestimmter Papierarten, wie Zeitungspapier, Magazinpapier oder zur Kartonherstellung.

[0003] Verfahren zur Herstellung von Holzfaserstoff an sich (in der Fachwelt auch als "pulp" bezeichnet) sind bekannt und beispielsweise in Papermaking Science and Technology, Book 5 "Mechanical Pulping", Second Edition, 2009, Paper Engineers' Association, Ed. Bruno Lönnerberg (ISBN 978-952-5216-36-6), im folgende auch als "Lönnerberg" bezeichnet, beschrieben.

[0004] Kurz gesagt, werden üblicherweise Harthölzer bzw. Laubhölzer oder Weichhölzer bzw. Nadelhölzer entrindet, in kleinere, üblicherweise ca. 5 cm x 5 cm große Stücke (in der Fachwelt und hierin auch als "Hackschnitzel" bezeichnet) zerkleinert, und dann in einem Mahlwerk (in der Fachwelt und hierin auch als "Refiner" bezeichnet), üblicherweise bei erhöhter Temperatur von beispielsweise 100 bis 160 °C, zermahlen. Geeignete derartige Hart- bzw. Laubhölzer sowie geeignete Weich- bzw. Nadelhölzer sind beispielsweise in Lönnerberg, Kapitel (Chapter) 5, insbesondere Ziffer 2. oder Ziffer 2.1.1 (Softwoods), beispielsweise Fichte, Tanne, Pinie, Kiefer oder Ziffer 2.1.2 (Hardwoods), beispielsweise Pappel wie Populus tremula, Populus tremuloides beschrieben.

[0005] Der so gewonnene Holzfaserstoff wird in der Fachwelt und hierin auch als "thermomechanical pulp" ("TMP") bezeichnet und ist beispielsweise in Lönnerberg, Kapitel 5, Ziffern 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben. Das entsprechende Verfahren wird üblicherweise als "TMP-Verfahren" bezeichnet.

[0006] Üblicherweise wird der TMP in einem nachfolgenden Schritt mit Bleichemikalien gebleicht, um in der folgenden Verarbeitung möglichst weißes Papier zu erhalten. Als Bleichemikalien werden beispielsweise oxidativ wirkende Substanzen wie Wasserstoffperoxid, Salze anorganischer oder organischer Persäuren, zum Beispiel Percarbonat, verwendet oder reduktiv wirkende Substanzen, wie Sulfinsäuren, Salze der schwefligen Säure (Sulfite) oder Salze der dithionigen Säure (Dithionite).

[0007] Diverse TMP-Verfahren werden ausführlich in Lönnerberg beschrieben, insbesondere in den Kapiteln (Chapter) 7 (TMP) und 8 (Chemimechanical Pulping, wie CTMP etc.).

[0008] Das Zermahlen der Holz-Hackschnitzel im Refiner gehört zu den besonders energieintensiven Arbeitsvorgängen bei der Herstellung von Papier und beeinflusst somit in großem Maße die Wirtschaftlichkeit der Papierherstellung. Man bemühte und bemüht sich daher insbesondere den Energieverbrauch des Refiners zu reduzieren.

[0009] J. Melzer, W. Auhorn beschreiben in dem Artikel "Behandlung des Holzstoffs mit reduktiven Bleichemikalien im Refiner" in Wochenblatt für Papierfabrikation, 114, 1986, Nr. 8, Seiten 257 bis 260, dass die Zugabe von Natriumdithionit in den ersten TMP-Refiner einer zweistufigen TMP-Anlage für holzhaltiges Druckpapier zu einer Energieeinsparung und guter Bleichwirkung führt. Eine delaminierende Vorbehandlung der Hackschnitzel vor dem Refinerschritt wird dort nicht offenbart.

[0010] Sowohl Energieersparnis als auch Bleichwirkung bei der Herstellung von Holzfaserstoff sind nach wie vor verbesserungswürdig.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es den Energieverbrauch - vorzugsweise im Refiner bei der Herstellung von gebleichtem Holzstoff zu senken und gleichzeitig den Weißgrad des Holzstoffs möglichst zu erhöhen ohne weitere wichtige Eigenschaften des aus dem Holzstoff gefertigten Papiers - beispielsweise mechanische Eigenschaften - negativ zu verändern.

[0012] Die Aufgabe wurde gemäß den in den Ansprüchen definierten Verfahren, dem in den Ansprüchen definierten gebleichten Holzfaserstoff und der in den Ansprüchen definierten Verwendung des gebleichten Holzfaserstoffs gelöst.

[0013] Holzfaserstoff und dessen Herstellung ist bekannt und beispielsweise in Lönnerberg, insbesondere in den Kapiteln (Chapters) 4, 6, 7, 8 und 15, beschrieben.

[0014] Ausgangsstoff für den erfindungsgemäßen Holzfaserstoff sind Hart- bzw. Laubhölzer sowie Weich- bzw. Nadelhölzer. Diese Hölzer sind beispielsweise in Lönnerberg, Kapitel (Chapter) 5, insbesondere Ziffer 2. oder Ziffer 2.1.1 (Softwoods), beispielsweise Fichte, Tanne, Pinie, Kiefer oder Ziffer 2.1.2 (Hardwoods), beispielsweise Buche, Birke, Eukalyptus oder Pappel wie Populus tremula, Populus tremuloides beschrieben und für das erfindungsgemäße Verfahren gut geeignet.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren wird wie folgt durchgeführt.

[0016] Üblicherweise werden größere Holzpartikel, vorzugsweise aus entrindetem Laub- oder Nadelholz, im Allgemeinen in einer Größe von ca. (15 - 50) mm x (15 - 50) mm x ca. (6 - 12) mm, mit üblichen mechanischen Methoden hergestellt, beispielsweise durch Zerhacken. Diese größeren Holzpartikel werden in der Fachwelt und hierin auch als "Hackschnitzel" oder "Chips" bezeichnet. Die Hackschnitzel oder Chips können vor der Weiterverarbeitung mit Chemikalien, beispielsweise Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3), Natriumsulfit (Na_2SO_3) und/oder Wasser vorbehandelt werden.

[0017] Die Hackschnitzel werden dann im Schritt a) delaminiert. Bei der Delaminierung werden die Hackschnitzel üblicherweise zuerst (i) einem mechanischen Druck und/oder Scherkräften ausgesetzt und dann (ii) unter relativ schonenden Bedingungen, üblicherweise in einem Refiner, zermahlen.

[0018] Bei dieser Prozedur entstehen aus den Chips "modifizierte Holzpartikel" (wie auch hierin so bezeichnet), üblicherweise lose Faserbündel, üblicherweise mit einer Längsdimension im Bereich von 5 cm bis 0,3 cm, die im Allgemeinen eine im Vergleich zu den eingesetzten Chips stark vergrößerte Oberfläche haben.

[0019] Ein Refiner ist üblicherweise ein Mahlaggregat mit rotierenden und gegebenenfalls feststehenden Messern oder vorzugsweise Scheiben zur Mahlung von Faserstoffen und besteht vorzugsweise aus einer oder zwei mit radialem Relief versehenen Metallscheiben, die sich dicht aneinander befinden und einen Spalt zwischen sich bilden. Im Zwei-Scheiben-Refiner kann sich nur eine Scheibe drehen oder beide Scheiben drehen sich, dann üblicherweise in entgegengesetzte Richtungen. Üblicherweise wird im Refiner atmosphärisch oder mit Überdruck gearbeitet. Refiner sind bekannt und ausführlich in Lönnerberg, insbesondere in Kapitel 6 und 7, beschrieben. Der voranstehende Schritt a) (i) wird üblicherweise in einer Schraubenpresse durchgeführt, die in der Regel der Entwässerung und gleichzeitig der Vorzerfaserung der größeren Holzpartikel dient. Eine gut geeignete Vorrichtung zur Durchführung des voranstehend genannten Schritts a) (i) ist beispielsweise der "Impressafiner" der Firma Andritz AG, Österreich.

[0020] Der voranstehende Schritt a) (ii) wird üblicherweise in einem Refiner oder einem anderen geeigneten Mahlaggregat unter relativ schonenden Bedingungen durchgeführt, beispielsweise in einem Ein-Scheiben Refiner bei einer Scheibenumdrehungszahl von 1800 U/min und einem Druck von 2,4 bar. Üblicherweise sind die Energieaufnahme und/oder Druck im Refiner der Stufe a) (ii) geringer als die entsprechenden Parameter für den Refiner in Schritt b). Die Energieaufnahme im Refiner wird im allgemeinen unter anderem durch die Refinerscheibendrehzahl und die Spaltweite zwischen den Refinerscheiben bestimmt. Eine gut geeignete Vorrichtung zur Durchführung des voran genannten Schritts a) (ii) ist der Andritz 36-1 CP Single Disk Refiner der Firma Andritz AG, Österreich.

[0021] Im Schritt b) werden dann die modifizierten Holzpartikel aus Schritt a) in einem Refiner- üblicherweise unter harscheren Bedingungen, zum Beispiel höheren Ergieeintrag und/oder höherer Scheibendrehzahl und/oder höherer Druck, als in Schritt a) (ii) - zermahlen.

[0022] Schritt b) wird üblicherweise in einem Refiner unter folgenden Bedingungen durchgeführt, beispielsweise in einem Ein-Scheiben Refiner bei einer Scheibenumdrehungszahl von 2300 U/min und einem Druck von 5,2bar. Üblicherweise sind die Energieaufnahme und/oder Druck im Refiner der Stufe b) höher als die entsprechenden Parameter für den Refiner in Schritt a) (ii). Die Energieaufnahme im Refiner wird im allgemeinen unter anderem durch die Refinerscheibendrehzahl und die Spaltweite zwischen den Refinerscheiben bestimmt. Eine gut geeignete Vorrichtung zur Durchführung des voran genannten Schritts b) ist der Andritz 36-1 CP Single Disk Refiner der Firma Andritz AG, Österreich.

[0023] Dem Schritt b) kann ein weiterer Mahlschritt oder können mehrere Mahlschritte in einem Refiner analog Schritt b) folgen.

[0024] Der in Schritt b) erhaltene Stoff wird gegebenenfalls in einem folgenden Schritt c) mit reduktiven oder oxidativen Bleichmitteln unter sonst üblichen aus der Holzfascherstellung bekannten Methoden, beispielsweise im Bleichturm, behandelt. Bleichmittel und Bleichverfahren bei der Herstellung von Holzfascherstoff sind beispielsweise ausführlich in Lönnerberg, insbesondere in Kapitel 11, beschrieben.

[0025] Als gut geeignete oxidative Bleichmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren solche mit einer Peroxogruppierung in Frage, beispielsweise Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxide.

[0026] Gut geeignete reduktive Bleichmittel für Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise Salz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Salze der schwefligen Säure und dergleichen, vorzugsweise die Zusammensetzung Z, besonders bevorzugt die Komponenten Z1 oder Z2 oder Z3.

[0027] Schritt a) und/oder Schritt b) wird in Gegenwart einer Zusammensetzung Z durchführt, wobei die Zusammensetzung Z eine oder mehrere der folgenden Komponenten (Z1) bis (Z3) enthält: ein Salz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Z1), eine die dithionige Säure oder ein Derivat der dithionigen Säure generierende Verbindung, beispielsweise Thioharnstoffdioxid (auch Formamidinsulfinsäure genannt, $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{SO}_2\text{H}$) in Kombination mit Lauge, beispielsweise Natronlauge (NaOH in Wasser) (Z2), ein Salz der schwefligen Säure H_2SO_3 (Sulfit) plus Natriumtetraborhydrid (NaBH_4) (Z3) sowie gegebenenfalls Additive (Z4).

[0028] Als Salz der dithionigen Säure (Z1) kommen vorzugsweise die Alkalimetallsalze, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumsalze oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumsalze der dithionigen Säure oder deren Mischungen in Frage, wobei die Formen mit Kristallwasser oder ähnlichen Addukten selbstverständlich eingeschlossen sind. Besonders bevorzugt ist Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), wobei die Formen mit Kristallwasser oder ähnlichen Addukten selbstverständlich eingeschlossen sind.

[0029] Als eine die dithionige Säure oder ein Derivat der dithionigen Säure generierende Verbindung (Z2) kommen beispielsweise Thioharnstoffdioxid (auch Formamidinsulfinsäure genannt, $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{SO}_2\text{H}$) in Kombination mit Lauge, beispielsweise Natronlauge (NaOH in Wasser) in Frage..

[0030] Als Komponente (Z3) kommen in Frage: ein Salz, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise Lithium-,

Natrium-, Kaliumsalz oder Erdalkalimetallsalz, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumsalz der schwefligen Säure (H_2SO_3), ergo Sulfite, oder deren Mischungen, wobei die Formen mit Kristallwasser oder ähnlichen Addukten selbstverständlich eingeschlossen sind, jeweils in Kombination mit Natriumtetraborhydrid. Besonders bevorzugt ist die Kombination von Natriumsulfit (Na_2SO_3), wobei die Formen mit Kristallwasser oder ähnlichen Addukten selbstverständlich eingeschlossen sind, mit Natriumtetraborhydrid (NaBH_4).

[0031] Komponente (Z4) ist eine oder mehrere der folgenden Komponenten (1) bis (4), sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe: (1) Komplexbildner, beispielsweise EDTA, Polyphosphate, beispielsweise Natriumtripolyphosphat und/oder Kaliumtripolyphosphat; (2) basische Verbindungen, vorzugsweise basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate, zum Beispiel basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumcarbonat oder Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumcarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Na_2CO_3), wobei die Formen mit Kristallwasser oder ähnlichen Addukten selbstverständlich jeweils eingeschlossen sind; (3) ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumsalz oder Erdalkalimetallsalz, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumsalz der dischwefligen Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$); (4) ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumsalz oder Erdalkalimetallsalz, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumsalz der schwefligen Säure (H_2SO_3), besonders bevorzugt Natriumsulfit (Na_2SO_3).

[0032] Als weitere Zusatzstoffe der Komponente (Z4) kommen in Frage: oberflächenaktive Substanzen wie anionische, kationische oder nichtionische oder glucosehaltigen Tenside, üblicherweise im Anteil im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung Z; weiterhin belagsmindernde bzw. belagsverhindernde Substanzen wie Polyacrylate im Anteil im Bereich von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung Z.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform (I) enthält die Zusammensetzung Z ein Salz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Z1), vorzugsweise ein Natriumsalz, Kaliumsalz, Calciumsalz, Magnesiumsalz der dithionigen Säure, wobei auch Mischungen dieser Salze eingeschlossen sind, besonders bevorzugt Natriumdithionit, die voranstehend beschriebenen Komponenten (Z1), jeweils besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (II) enthält die Zusammensetzung Z zum einen ein Salz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Z1), vorzugsweise ein Natriumsalz, Kaliumsalz, Calciumsalz, Magnesiumsalz der dithionigen Säure, wobei auch Mischungen dieser Salze eingeschlossen sind, besonders bevorzugt Natriumdithionit, die voranstehend beschriebenen Komponenten (Z1) jeweils besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z und zum anderen die Komponente (Z4), besonders bevorzugt davon (1) Komplexbildner Polyphosphate, (2) basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, wie Natriumcarbonat; (3) ein Alkalimetallsalz der dischwefligen Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$); (4) ein Alkalimetallsalz der schwefligen Säure (H_2SO_3), wobei bevorzugt (Z1) im Bereich von 60 bis 95 Gew.-% und (Z4) im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z, enthalten ist.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (III) enthält die Zusammensetzung Z 60 bis 95 Gew.-% eines Natriumsalzes (Z1), vorzugsweise Natriumdithionit; 1 bis 25 Gew.-% eines Sulfits Z4(4), vorzugsweise Natriumsulfit; 1 bis 10 Gew.-% eines Carbonats und/oder eines Hydrogencarbonats, jeweils der Alkalimetalle Z4(2), vorzugsweise Natriumcarbonat; 0 bis 10 Gew.-% eines Komplexbildners Z4(1), vorzugsweise Natriumtripolyphosphat; jeweils bezogen auf die Zusammensetzung Z und wobei die Summe der genannten Komponenten 100 % ergibt.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (IV) enthält die Zusammensetzung Z neben einer oder mehreren der Komponenten (Z1) bis (Z3) sowie einer oder mehreren Komponenten Z4(1), Z4(3) und Z4(4) eine solche Menge an basischen Verbindungen Z4(2), vorzugsweise basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate, zum Beispiel basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumcarbonat oder Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumcarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, dass diese basischen Verbindungen als Säurepuffer wirken.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (V) enthält die Zusammensetzung Z neben der Komponente (Z1) - vorzugsweise ein Natriumsalz, Kaliumsalz, Calciumsalz, Magnesiumsalz der dithionigen Säure, wobei auch Mischungen dieser Salze eingeschlossen sind, besonders bevorzugt Natriumdithionit - sowie einer oder mehreren Komponenten Z4(1), Z4(3) und Z4(4) eine solche Menge an basischen Verbindungen Z4(2), vorzugsweise basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate, zum Beispiel basische Salze wie Carbonate oder Hydrogencarbonate der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kaliumcarbonat oder Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calcium-, Magnesiumcarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, dass diese basischen Verbindungen als Säurepuffer wirken.

[0038] Üblicherweise wird die Zusammensetzung Z im erfindungsgemäßen Verfahren in Form einer Lösung oder Suspension eingesetzt, sie kann aber auch ohne weitere Lösungs- oder Verdünnungsmittel als Reinsubstanz eingesetzt werden.

[0039] Geeignete Lösungs- oder Dispergiermittel lösen oder dispergieren die Zusammensetzung Z ohne deren Wirkstoff oder Wirkstoffe, insbesondere Komponente Z1, durch Zersetzung oder sonstwie unwirksam zu machen oder deren Wirkung stark zu reduzieren. Beispiele sind wasserhaltige Lösungs- oder Dispergiermittel, beispielsweise Mischungen

aus Wasser und protischen oder aprotischen organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, oder Ethern, Ketonen. Ein bevorzugtes Lösungs- oder Dispergiermittel ist Wasser.

[0040] Die Konzentration der Zusammensetzung Z in derartigen Lösungen oder Dispersionen liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung oder Dispersion.

[0041] Die Menge von Komponente (Z1) oder (Z2) oder (Z3), vorzugsweise von Komponente (Z1), besonders bevorzugt von Natriumdithionit, pro Kilogramm zu behandelndes Holzmaterial, beispielsweise Chips oder modifizierte Holzpartikel, liegt im Bereich von 1 bis 50 Gramm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Gramm.

[0042] Vorzugsweise wird die voranstehend - inklusive ihren bevorzugten Ausführungsformen - beschriebene Lösung oder Dispersion möglichst frisch hergestellt und verwendet oder aber unter möglichst weitgehendem Ausschluss von oxidierenden Medien, beispielsweise Luftsauerstoff, aufbewahrt.

[0043] Die Zusammensetzung Z wird üblicherweise vor Schritt a) (i), oder vor Schritt a) (ii) oder während der Durchführung von Schritt a) (i) und/oder Schritt a) (ii) und/oder vor Schritt b) und/oder während der Durchführung von Schritt b) mit den entsprechenden Holzpartikeln bzw. modifizierten Holzpartikeln in Berührung gebracht.

[0044] Üblicherweise wird dazu eine oben - inklusive ihren bevorzugten Ausführungsformen - näher beschriebene Lösung oder Dispersion der Zusammensetzung Z, vorzugsweise eine Lösung oder Dispersion von Z in Wasser, in die Zuleitung für die Holzpartikel zu den entsprechenden Vorrichtungen in welchen die Schritte a) (i), a) (ii) oder b) durchgeführt werden, vorzugsweise in Fließrichtung der Holzpartikel oder modifizierten Holzpartikel, kurz vor der entsprechenden Vorrichtung, dosiert. Zusätzlich oder als Alternative zu dieser Vorgehensweise kann eine oben näher beschriebene Lösung oder Dispersion der Zusammensetzung Z, üblicherweise direkt in den Raum der entsprechenden Vorrichtungen in welchen die Schritte a) (i), a) (ii) oder b) durchgeführt werden, zudosiert werden.

[0045] In einer gut geeigneten Ausführungsform wird beispielsweise eine oben - inklusive ihren bevorzugten Ausführungsformen - näher beschriebene Lösung oder Dispersion von Z in Wasser in den Refiner der Stufe a) (ii) und/oder den Refiner der Stufe b) dosiert.

[0046] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Papier, vorzugsweise Tissue, Zeitungspapier, Magazinpapier oder Papier zur Kartonherstellung, wobei man, wie hierin beschrieben, einen gebleichten Holzfaserstoff herstellt und diesen zu Papier, vorzugsweise Tissue, Zeitungspapier, Magazinpapier oder Papier zur Kartonherstellung, üblicherweise mit den bekannten Papierherstellungsverfahren, weiterverarbeitet.

[0047] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von hellen Holzwerkstoffen, vorzugsweise HDF- oder MDF-Holzwerkstoffe, wobei man wie hierin beschrieben gebleichten Holzfaserstoff herstellt und diesen, gegebenenfalls unter Zusatz von Weißpigmenten, beleimt und zu den Holzwerkstoffen verpresst.

[0048] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein gebleichter Holzfaserstoff, erhältlich nach einem Verfahren wie hierin beschrieben.

[0049] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von gebleichtem Holzfaserstoff, erhältlich nach dem Verfahren wie hierin beschrieben, zur Herstellung von Papier oder Holzwerkstoffen.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Energieaufnahme im Refiner vermindert ist und der Bleichgrad des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Holzfaserstoffs höher ist als im vergleichbaren Stand der Technik. Die Energieaufnahme im Refiner, der Bleichgrad des Holzfaserstoffs und weitere physikalischen Größen wurden mit den in den Beispielen beschriebenen Methoden bestimmt.

Beispiele

[0051] Als Holz wurde die Schwarz-Fichte (*Picea mariana*) und die Weihrauch-Kiefer (auch Terpentinkiefer genannt) (*Pinus taeda*) verwendet.

[0052] Das entsprechende Holz wurde entrindet und in Chips von ca. 5 cm x 5 cm x 1 cm nach üblichen maschinellen Methoden zerhackt.

A) ATMP-Variante (erfindungsgemäß)

[0053] Dieser Rohstoff wurde im sogenannten ATMP-Verfahren der Firma Andritz AG (Österreich) wie folgt beschrieben weiterverarbeitet.

[0054] Die Chips wurden in einer Chip-Presse (Schneckenmaschine "Impressafiner" der Firma Andritz AG, Österreich) bei einem Druck von ca. 1,4 bar behandelt. Das so behandelte Material wurde nach Verlassen der Schneckenmaschine mit Wasser behandelt und in einen Refiner (Andritz 36-1 CP der Firma Andritz AG, Österreich), der sogenannte "Fiberizer" mit einer einzigen Mahlscheibe (Durchmesser 0,91 m) eingespeist, wo es bei einer Mahlscheiben-Geschwindigkeit von 1800 U/min und einem Druck von 2,4 bar in faseriges Material umgewandelt wurde.

[0055] Das so zerkleinerte Material wurde in einen ersten Haupt-Refiner (Andritz 36-1 CP) eingespeist und dort bei einer Mahlscheiben-Geschwindigkeit von 2300 U/min und einem Druck von 5,2 bar im Beisein der Zusammensetzung Z, wie folgend beschrieben, in Holzfaserstoff umgewandelt.

EP 2 924 166 A1

[0056] Eine Lösung in Wasser der Zusammensetzung Z der Charakteristik von Ausführungsform (III) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Natriumdithionit und 2 Gew.-% Natriumcarbonat, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung, wurde praktisch unmittelbar in das Mahlwerk des ersten Haupt-Refiners zudosiert, in einer Menge von 15 Gramm reines Natriumdithionit pro Kilogramm zerkleinsortiertes Material (Oven Dry "OD").

[0057] Dieser Holzfaserstoff wurde in einem zweiten Haupt-Refiner mit zwei Mahlscheiben (Andritz 401) bei atmosphärischem Druck weitergemahlen.

B) TMP-Variante (zum Vergleich)

[0058] Die Vergleichsversuche (konventionelles TMP-Verfahren) wurden analog zu den erfindungsgemäßen Versuchen (Variante A)) durchgeführt, allerdings wurde der erfindungsgemäße Schritt a) nicht durchgeführt und die Chips (s.o.) wurden direkt in einem ersten Haupt-Refiner (Andritz 36-1 CP der Firma Andritz AG, Österreich) bei einem Druck von 3,45 bar und einer Scheibengeschwindigkeit von 1800 U/min zu Holzfaserstoff gemahlen, in Gegenwart einer oben unter A) beschriebenen Lösung der Zusammensetzung Z in Wasser. Dieser Holzfaserstoff wurde in einem zweiten Haupt-Refiner mit zwei Mahlscheiben (Andritz 401 der Firma Andritz AG, Österreich) bei atmosphärischem Druck weitergemahlen.

C) Allgemeines

[0059] Alle Werte für die spezifische Energieaufnahme sind in der Dimension kWh pro OD-Tonne (to), wobei OD "Ovendry" (ofentrocken) bedeutet. Die spezifische Energieaufnahme wurde wie folgt bestimmt: Die Stromaufnahme des Refiners innerhalb einer Zeitspanne wurde gemessen und durch die Masse des zerkleinsortierten OD Materials geteilt.

[0060] Die mechanischen Kenngrößen der Holzfaserstoffproben und der Weißgrad (Brightness) wurden mit Standard TAPPI Test-Methoden getestet: <http://www.tappi.org>.

[0061] Der Weißgrad (Brightness) wurde mit Tappi T 452 bestimmt.

[0062] Der Tensile Index wurde mit Tappi T 456 bestimmt.

[0063] Der Tear Index wurde mit Tappi T 414 bestimmt.

[0064] Die Tensile Energy Absorption (TEA) wurde mit Tappi T 494 bestimmt.

[0065] Der Light Scattering Coefficient wurde mit ISO 9416 bestimmt.

[0066] Die Holzfaserstoff-Fraktionierung wurde mit einem Bauer Mc Nett Classifier durchgeführt.

[0067] Die Analyse auf Holzsplitter (Shives) wurde mit einem Pulmac Shive Analyzer, versehen mit einer 0,10 mm Siebplatte, durchgeführt.

Beispiel 1

ATMP-Variante A) und Vergleichs-Variante B) mit dem Holz der Schwarz-Fichte

[0068] Der nach der geschilderten Variante A) mit dem Holz der Schwarz-Fichte hergestellte Holzfaserstoff wurde nach der Norm TAPPI T 205 mittels eines Standard-Laborblattbildners zu TestPapier verarbeitet und daran bestimmte mechanische Eigenschaften ermittelt, und die optischen Eigenschaften (zum Beispiel Weißgrad) wurden an Papierblättern gemessen, die nach der Norm TAPPI T 218 hergestellt wurden.

[0069] Zum Vergleich wurde Holzfaserstoff, der nach der geschilderten Variante B) erhalten wurde, wie voranstehend beschrieben zu Testpapier verarbeitet und mit den voranstehend beschriebenen Methoden untersucht.

[0070] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt

[0071] Die Holzfaserstoffeigenschaften wurden auf ein Entwässerungsverhalten des wässrigen Holzfaserstoffbreis (englischer Fachbegriff "Freeness") von 200 ml normiert. Tabelle 1

Parameter	Dimension	Variante A)	Variante B) (zum Vergleich)
Specific Energy Consumption (Spezifische Energieaufnahme)	kWh/to	1648	1984
Tensile Index	Nm/g	41,8	33,9
Tear Index	mNm ² /g	9,8	8,1
Tensile Energy Absorption (TEA)	J/m ²	37,9	25,6
Light Scattering coefficient (Lichtstreuung)	m ² /kg	54,0	52,5

(fortgesetzt)

Parameter	Dimension	Variante A)	Variante B) (zum Vergleich)
Shives (Splittergehalt)	%	1,6	1,2
Brightness (Weißgrad)	%	68,6	65,5

Beispiel 2

ATMP-Variante A) und Vergleichs-Variante B) mit dem Holz der Terpentin-Kiefer

[0072] Aus dem nach der geschilderten Variante A) mit dem Holz der Terpentin-Kiefer hergestellten Holzfaserstoff wurde wie in Beispiel 1 beschrieben Testpapier hergestellt und daran mit den in Beispiel 1 beschriebenen Methoden spezifische Eigenschaften ermittelt.

[0073] Zum Vergleich wurde Holzfaserstoff der nach der geschilderten Variante B) aus dem Holz der Terpentin-Kiefer erhalten wurde wie in Beispiel 1 beschrieben zu Testpapier verarbeitet und mit den in Beispiel 1 beschriebenen Methoden untersucht.

[0074] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0075] Die Holzfaserstoffeigenschaften wurden auf ein Entwässerungsverhalten des wässrigen Holzfaserstoffbreis (englischer Fachbegriff "Freeness") von 200 ml normiert.

Parameter	Dimension	Variante A)	Variante B) (zum Vergleich)
Specific Energy Consumption (Spezifische Energieaufnahme)	kWh/to	1440	1648
Tensile Index	Nm/g	25,7	25,6
Tear Index	mNm ² /g	8,7	8,7
Tensile Energy Absorption (TEA)	J/m ²	18,3	17,0
Light Scattering coefficient (Lichtstreuung)	m ² /kg	42,6	43,5
Shives Splittergehalt	%	0,15	0,16
Brightness (Weißgrad)	%	61,4	58,9

[0076] Die Beispiele zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren energiesparender ist und gleichzeitig zu gebleichtem Holzfaserstoff mit höherem Weißgrad und besseren mechanischen Eigenschaften führt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gebleichtem Holzfaserstoff, umfassend die Schritte

- Delaminierung von größeren, gegebenenfalls mit Chemikalien und/oder Wasser vorbehandelter, Holzpartikeln zu modifizierten Holzpartikeln
- Zermahlen der in a) gewonnenen modifizierten Holzpartikel in einem oder mehreren Refiner,
- gegebenenfalls Behandlung des in Schritt b) erhaltenen Stoffs mit oxidativen oder reduktiven Bleichmitteln

dadurch gekennzeichnet, dass man Schritt a) und/oder Schritt b) in Gegenwart einer Zusammensetzung Z durchführt, wobei die Zusammensetzung Z eine oder mehrere der folgenden Komponenten (Z1) bis (Z3) enthält: ein Salz der dithionigen Säure H₂S₂O₄ (Z1), eine die dithionige Säure oder ein Derivat der dithionigen Säure generierende Verbindung (Z2), ein Salz der schwefligen Säure (Sulfit) plus Natriumtetraborhydrid (Z3) sowie gegebenenfalls Additive (Z4).

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung Z, ein Salz der dithionigen Säure H₂S₂O₄ (Z1) enthält.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der Dithionigen Säure H₂S₂O₄ ein

Alkalimetallsalz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist.

- 5
4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der dithionigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Natriumdithionit ist.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in Schritt a) die größeren, gegebenenfalls vorbehandelten Holzpartikel, zuerst (i) einem mechanischen Druck und/oder Scherkräften aussetzt und dann (ii) unter relativ schonenden Bedingungen in einem Refiner zermahlt.
- 10
6. Verfahren zur Herstellung von Papier, wobei man nach dem Verfahren wie in Anspruch 1 bis 5 definiert gebleichten Holzfaserstoff herstellt und diesen zu Papier weiterverarbeitet.
- 15
7. Verfahren zur Herstellung von hellen Holzwerkstoffen, wobei man nach dem Verfahren wie in Anspruch 1 bis 5 definiert gebleichten Holzfaserstoff herstellt und diesen, gegebenenfalls unter Zusatz von Weißpigmenten, beleimt und zu den Holzwerkstoffen verpresst.
8. Gebleichter Holzfaserstoff erhältlich nach einem Verfahren wie in den Ansprüchen 1 bis 5 definiert.
- 20
9. Verwendung von gebleichtem Holzfaserstoff, erhältlich nach dem Verfahren wie in den Ansprüchen 1 bis 5 definiert, zur Herstellung von Papier oder Holzwerkstoffen.

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 16 1583

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 509 905 A1 (ATOCHM ELF SA [FR]) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) * Seite 2, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 3 * -----	1-9	INV. D21C9/10 D21B1/04 D21B1/06 D21B1/12
X	EP 0 604 088 A1 (HOECHST CELANESE CORP [US]; ABITIBI PRICE INC [CA]) 29. Juni 1994 (1994-06-29) * Seite 2, Zeilen 13-54 * -----	1,6,8,9	
X	WO 97/22749 A1 (KVAERNER HYMAC INC [CA]; BARBE MICHEL C [CA]; JANKNECHT SOPHIE [CA]; P) 26. Juni 1997 (1997-06-26) * Seite 5; Anspruch 2 * -----	1,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D21C D21B
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. August 2014	Prüfer Lanniel, Geneviève
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 14 16 1583

07-08-2014

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.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0509905 A1	21-10-1992	AT 140283 T	15-07-1996
		AU 650962 B2	07-07-1994
		AU 1489792 A	22-10-1992
		CA 2066316 A1	18-10-1992
		DE 69212051 D1	14-08-1996
		DE 69212051 T2	23-01-1997
		EP 0509905 A1	21-10-1992
		ES 2089436 T3	01-10-1996
		FI 921671 A	18-10-1992
		FR 2675518 A1	23-10-1992
		IE 921176 A1	21-10-1992
		JP 2588495 B2	05-03-1997
		JP H06220788 A	09-08-1994
		NO 921335 A	19-10-1992
		NZ 242356 A	27-06-1994
EP 0604088 A1	29-06-1994	AT 159063 T	15-10-1997
		BR 9305032 A	21-06-1994
		CA 2111261 A1	15-06-1994
		DE 69314446 D1	13-11-1997
		DE 69314446 T2	19-03-1998
		DK 0604088 T3	27-10-1997
		EP 0604088 A1	29-06-1994
		FI 935583 A	15-06-1994
		JP H073684 A	06-01-1995
		NO 934597 A	15-06-1994
		US 5607547 A	04-03-1997
WO 9722749 A1	26-06-1997	AU 4271596 A	14-07-1997
		WO 9722749 A1	26-06-1997

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 Nicht-Patentliteratur

- Mechanical Pulping. Papermaking Science and Technology, Book. 2009 [0003]
- **J. MELZER ; W. AUHORN.** Behandlung des Holzstoffs mit reduktiven Bleichchemikalien im Refiner. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1986, vol. 114 (8), 257-260 [0009]