(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920830 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 920830

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D21C 3/20
D21C 3/16
D21C 9/153

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.02.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.02.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.09.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.03.1991 DE 4107354

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Acetocell GmbH & Co. KG,** Im Bühlfeld 1 7162 Gschwend, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Berg, Alex,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Balle, Stefan,** Germany, SAKSA, (DE)
3 • **Janssen, Wim,** Germany, SAKSA, (DE)
4 • **Kunz, Rudolf Gustav,** Germany, SAKSA, (DE)
5 • **Klein, Wolfdieter,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista
Förfarande för delignifiering av cellulosahaltiga råmaterialer

Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista

Keksintö koskee menetelmää ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista etikkahapon väkevästä vesiliuoksesta koostuvalla keittoliuoksella korotetussa lämpötilassa ja korotetun paineen alaisena.

Klassisia ja teollisuudessa käytettäviä meentelmiä sellun valmistamiseksi tyypillisistä raaka-aineista, nimittäin soveltuvista lehti- ja havupuista, yksi- tai monivuotisista kuitukasveista, kuten bagassista, kaislasta tai *Miscanthus siniensisistä*, mutta myös viljakasvien oljista, ovat sulfiitti- ja sulfaattimenetelmät. Näissä menetelmissä käytettävien keittoliuosten haittapuolet niihin liittyvän ympäristökuormituksen suhteen ovat tunnettuja. Niitä ovat toisaalta rikkipitoisten yhdisteiden käyttö keitossa ja syntyvien rikkipitoisten, erotettua ligniiniä sisältävien jätelipeöiden vaikea hyödyntäminen, ja toisaalta ei myöskään klooripitoisten valkaisuaineiden käyttö ole haitatonta.

Toisella tavalla kuin sulfiitti- tai sulfaattimenetelmässä menetellään käytettäessä menetelmää, jossa käytetään orgaanisia liuottimia ympäristölle haitallisten kemikaalien sijasta keittokemikaaleina. Erityisesti etikkahappo on osoittautunut tässä suhteessa edulliseksi. Tunnetaan sekä paineettomia menetelmiä sellun valmistamiseksi lignoselluloosalähtöaineista etikkahapon avulla katalyyttisesti vaikuttavien mineraalihappomäärien läsnä ollessa että eikatalyyttisiä menetelmiä sellun valmistamiseksi lignoselluloosamateriaaleista etikkahapon avulla (US-patenttijulkaisu 3 553 076), joissa käytetään lämpötiloja 150 - 205 °C. Optimaalisissa olosuhteissa näillä menetelmillä on saavutettavissa esimerkiksi käytettäessä lähtöaineena havupuuta jäännösligniinipitoisuuksia 3,4 - 6,8 paino-%, jotka vastaavat kappalukuja 20 - 40.

Ligniinipitoisuuden lisäalentamiseen ei ole pyritty tai se on saatu aikaan käyttämällä tavanomaisia klooripitoisia valkaisukemikaaleja.

Yhdessä toisessa menetelmässä puun käsittelemiseksi etikkahapolla (DE-hakemusjulkaisu 3 445 132 A1) keittoliuos sisältää väkevän etikkahapon lisäksi pieniä määriä katalysaattoriksi lisättyä mineraalihappoa, esimerkiksi suolahappoa. Lisäksi on kuvattu uuttamista natriumhydroksidin laimealla vesiliuoksella, mikä vaatisi teknisesti kallista emäksen talteenottoa. Lisäksi DE-hakemusjulkaisun 3 445 132 A1 mukaiseen puun jatkuvaan uuttoon liittyy suuri kierrätettävän etikkahapon määriä; puun ja liuottimen välinen massasuhde on tyypillisesti noin 1:20.

DE-hakemusjulkaisun 3 445 132 A1 mukaisessa menetelmässä käytetään etikkahappoa sekä keittovaiheessa lähtöaineena olevan hienonnetun puun tai yksivuotisten kasvien hajotukseen että myös sitä seuraavassa valkaisuvaiheessa vetyperoksidin läsnä ollessa.

Myös otsonia on käytetty menestyksellisesti valkaisuaineena etikkahapossa (EP-hakemusjulkaisu 0 325 891).

Katalyyttisesti vaikuttavat mineraalihappomäärät ovat käytännössä tuskin otettavissa talteen syntyvistä jätevesistä tai puun liuenneista hajoamistuotteista. Toisaalta nämä mineraalihapot, esimerkiksi vetykloridihappo tai vetybromidihappo, ovat haihtuvia, mikä johtaa mm. hajuongelmiin. Keittomateriaalin alusta alkaen sisältämät epäorgaaniset aineosat tai mahdollisen laimeilla natriumhydroksidiliuoksilla tehtävän neutraloinnin yhteydessä syntyvät suolat suurentaisivat jätevesikuormitusta ja rajoittaisivat halogeenipitoisuuden vuoksi erotetun ligniinin hyödyntämistä tai hävittämistä. Lisäksi vetyhalogenidien läsnäoloon vesifaasissa liittyy tunnetusti lisääntyneitä säiliömateriaalien korroosio-ongelmia.

Nämä puutteet ovat osoittautuneet DE-hakemusjulkaisun 3 445 132 A1 tai EP-hakemusjulkaisun 0 325 891 mukaisen menetelmän teollista käyttöä estäviksi.

Lisäksi näille menetelmille on tunnusmerkillistä valkaisukemikaalien suuri kulutus vaaleusasteen ollessa suhteellisen alhainen. Niinpä DE-hakemusjulkaisun 3 445 132 A1 mukaisessa menetelmässä on laskettava havupuun ollessa kyseessä vetyperoksidin kulutukseksi noin 5 paino-% absoluuttisen kuivasta sellusta lopullisen ISO-vaaleusasteen ollessa 48,6 % tai EP-hakemusjulkaisun 0 325 891 mukaisen menetelmän ollessa kyseessä otsonin kulutukseksi noin 2,6 paino-% ja vetyperoksidin kulutukseksi noin 1,0 paino-% absoluuttisen kuivasta sellusta lopullisen ISO-vaaleusasteen ollessa 62 %.

Näiden puutteiden vuoksi on päämääräksi asetettu, paperinvalmistukseen tai myös regeneroidusta tai kemiallisesti muunnetusta selluloosasta koostuvien tuotteiden valmistukseen soveltuvien sellujen valmistamiseksi, tarjota käyttöön mainitunlaisen menetelmän yhteydessä menettelyvaihesarja, joka mahdollistaa ligniinin täydellisen poistamisen puusta, yhdistettynä valkaisuprosessiin, jossa ei käytetä klooripitoisia kemikaaleja.

Tähän päämäärään päästään menetelmällä ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista, jossa raaka-aineen massasuhde etikkahapon vesiliuoksesta koostuvaan keittoliuokseen on 0,08:1 - 0,5:1, keittoliuoksen vesipitoisuus 5 - 50 paino-%, lämpötila 140 - 230 °C, paine 3 - 30 baaria ja viipymisaika ensimmäisessä ligniinipoistovaiheessa 0,5 - 8 tuntia, minkä jälkeen tehdään uutto tai pesu, jolle menetelmälle on tunnusmerkillistä, että saatu kostea etikkahappopitoinen sellu käsitellään toisessa ligniinipoistovaiheessa edellä mainittua koostumusta vastaavalla keittoliuoksella, johon lisätään typpihappoa 0,5 - 5,0 paino-% absoluuttisen kuivasta raaka-aineesta laskettuna, lämpötilassa 60 - 140 °C ja paineen

1 - 6 baaria alaisena viipymisajan ollessa 0,1 - 6 tuntia, minkä jälkeen tehdään pesu tai uutto vedellä tai keittoliuoksella ja käsitellään sen jälkeen kolmannessa ligniininpoistovaiheessa etikkahappoa sisältävä kostea sellu, jonka konsistenssi on 3 - 60 paino-%, koostumukseltaan edellä mainittua käsittelyliuosta vastaavassa nestefaasissa otsonipitoisella kaasulla paineen 1 - 12 bar alaisena lämpötilassa 15 - 50 °C otsonimäärän ollessa 0,1 - 2,5 paino-% absoluuttisen kuivasta raaka-ainemassasta laskettuna.

Keksinnön mukainen menetelmä sisältää siis ligniinin poiston kahdessa toisiaan seuraavassa ligniininpoistovaiheessa samoin kuin kolmannen vaiheen, jossa tehdään ligniinin poisto otsonilla, jolloin sellun ligniinipitoisuus voidaan laskea kaiken kaikkiaan pienemmäksi kuin 1 paino-%. DE-hakemusjulkaisun 3 445 132 A1 mukaisella menetelmällä saavutetaan tosin samoin ligniinipitoisuuksia noin 1 paino-%, mutta sen yhteydessä on alistuttava vetyhalogenidien läsnäoloon ja suuriin valkaisuainekulutuksiin.

Toiseen keitto- eli ligniininpoistovaiheeseen liittyvän tekniikan tason suhteen viitataan US-patenttijulkaisuun 2 511 096, jonka mukaan menetelmässä selluloosan ottamiseksi talteen lignoselluloosapitoisista materiaaleista lähtömateriaali käsitellään 5 - 20 massaosalla typpihapon ja etikkahapon väkevän vesiliuoksen seosta lämpötilassa 70 - 110 °C. Siten saatu alfa-selluloosapitoisuus on 92 - 95,8 paino-%.

Toisessa ligniininpoistovaiheessa keksinnön mukaisesti tehtävä käsittely, jossa lisätään typpihappoa, voidaan toteuttaa myös siten, että typpihapon lisäksi tai sijasta käytetään typen oksideja, tarkoituksenmukaisesti yhdessä soveltuvan kantajakaasun kanssa, tai epäorgaanisia nitraatteja. Tämän reaktion tehostamiseksi voidaan syöttää lisäksi vielä kaasumaista happea.

Halutun selluloppututuotteen laatua koskevien kulloistenkin vaatimusten mukaan voidaan keksinnön mukaisten ligniininpoistovaiheiden jälkeen toteuttaa yksi tai useampia lisävalkaisuvaiheita, joissa käytetään vetyperoksidia, peretikkahappoliuoksia, natriumboorihydridiä tai myös klooridioksidia.

Keksinnön mukaisesti käytettävän alifaattisten C_2-monokarboksyylihappojen yksinkertaisimman (substituoimattoman) edustajan, etikkahapon, lisäksi tai ohella voidaan käyttää myös muita alifaattisia C_{1-4}-monokarboksyylihappoja, edullisesti propionihappoa ja vähemmän edullisesti muurahais- tai voihappoa, selluloosapitoisten raaka-aineiden keitossa.

Keksinnön mukainen kolmivaiheinen menetelmä toteutetaan edullisesti sillä tavalla, että käytettävät ja mekaanisesti silputut tai lastuiksi hienonnetut raaka-aineet saatetaan ensin esimerkiksi säästävillä kontakti- tai konvenktiokuivaustoimenpiteillä haluttuun vesipitoisuuteen ja ne esikyllästetään mahdollisesti etikkahapolla.

Puuhun tai muuhun lignoselluloosapitoiseen, mahdollisesti esikyllästettyyn materiaaliin lisätään liuotinta, joka koostuu etikkahapon ja veden seoksesta, jolloin keittoliuoksen, käytetyn raaka-aineen sisältämä vesi mukaan luettuna, etikkahappopitoisuus on vähintään 50 paino-%, ja käsitellään seos lämpötilassa 140 - 230 °Cm edullisesti 170 - 200 °C korotetun paineen, 3 - 30, edullisesti 5 - 12 baaria, alaisena. Reaktioajat ovat tällöin käytettävän lämpötilan ja käytettävien raaka-aineiden mukaan 0,5 - 8, edullisesti 1 - 4 tuntia.

Käytettävän absoluuttisen kuivan materiaalin ja liuottimen välinen massasuhde voi reaktion aikana vaihdella alueella 0,08:1 - 0,5:1, edullisesti 0,2:1 - 0,33:1. Jatkuvatoimisessa menettelyssä voi puun massasuhde liuottimeen olla korkeampi. Jos käytetään kuitukasveja, voidaan tätä massasuhdetta samoin muuttaa tarpeen mukaan.

Reaktion jälkeen lastut tai kuitukasvipalat kuidutetaan käyttämällä mekaanista energiaa, esimerkiksi sekoituslaitteilla, ja poistetaan puun liukenevat hajoamistuotteet uuttamalla etikkahapon vesiliuoksella.

Ensimmäisestä vaiheesta tulevaan keittokäsiteltyyn ja uutettuun selluun lisätään etikkahapon väkevää vesiliuosta ja käsitellään seos typpihappoa lisäten lämpötilassa 60 - 140 °C, edullisesti 100 - 120 °C, ja paineessa 1 - 6, edullisesti 1 - 4 baaria. Reaktioaika on 0,1 - 6, edullisesti 0,5 - 2 tuntia.

Etikkahapon väkevän vesiliuoksen etikkahappopitoisuuden tulisi olla vähintään 50 paino-%. Sellun ja liuottimen välisen massasuhteen tulee reaktion aikana olla 1:6 - 1:30, edullisesti 1:8 - 1:12. Lisättävän typpihapon määrä on tarkoituksenmukaisesti 0,5 - 5, edullisesti 1 - 2 paino-% absoluuttisen kuivasta puusta laskettuna.

Kun reaktio on saatettu loppuun, on saatu raakaselluu tarkoituksenmukaista käsitellä etikkahapon väkevällä vesiliuoksella liukenevien hajoamistuotteiden uuttamiseksi.

Toisesta vaiheesta saadulle uutetulle sellulle tehdään sitten lisäligniininpoisto otsonipitoisilla kaasuilla, jolloin kantajakaasun otsonipitoisuus on noin 5 - 10 paino-%. Tämä reaktio voidaan toteuttaa konsistenssialueella, jolla kiintoainepitoisuus ulottuu vain 3 paino-%:sta yli 60 paino-%:iin, edullisesti kiintoainepitoisuusalueella 30 - 50 paino-%. Kulloinkin halutun konsistenssialueen mukaan sellusta poistetaan nestettä puristamalla tai siihen lisätään etikkahappoliuosta. Reaktio toteutetaan yleensä paineen 1 - 2 baaria vallitessa, mutta erityisesti konsistenssialueen keskivaiheilla, kiintoainepitoisuuden ollessa 8 - 16 paino-%, voidaan käyttää paineita 1 - 12 baaria.

Otsonikäsittely tehdään tarkoituksenmukaisesti lämpötilassa 0 - 70 °C, edullisesti 20 - 40 °C.

Otsonin kantajina tulevat kyseeseen esimerkiksi ilma, typpi, happi tai muut kantajakaasut. Otsonipitoisten kaasujen valmistus tapahtuu kaupallisesti saatavissa olevissa laitteissa. Reaktioajat ovat 0,01 - 2, edullisesti 0,05 - 1 tuntia.

Kulloisenkin konsistenssin mukaan tapahtuu otsonin kuljetus sellukuiduille kaasufaasista diffuusiolla kuiduille tarttuneen nestekalvon kautta tai sellun ollessa jatkuvaan nestefaasiin suspendoituneena nestefaasiin sopivilla jakolaitteilla liuotetusta osasta otsonia. Jälkikäsittelytapa riippuu valmistetun sellun halutusta käyttötarkoituksesta ja voi koostua lisäuutosta tai -valkaisusta tai myös happamalla, neutraalilla tai emksisellä alueella tehtävästä pesusta. Liuottimina voidaan käyttää sekä vettä että orgaanisia nesteitä.

Keksinnön mukainen menetelmä toimii ilman halogeenipitoisia lisä- tai valkaisuaineita ja johtaa jäännösligniinipitoisuuteen alle 1,0 paino-% myös sellaisista havupuuaineksista valmistettujen kemiallisten massojen kohdalla, joista on vaikea poistaa ligniini.

Keksinnön mukaista kolmivaiheista menetelmää valaistaan edelleen yksityiskohtaisesti seuraavalla esimerkillä. Saadut tulokset on koottu jäljempänä olevaan taulukkoon. Lisäksi esitetään ohjeet kiintoainepitoisuustunnuslukujen, kappaluvun, vaaleusasteen ja lujuusarvojen määrittämiseksi.

Esimerkki

Esimmimmäinen ligniininpoistovaihe

Kuusihakkeeseen (250 g absoluuttisen kuivaa haketta, vesipitoisuus 32,5 paino-%) lisätään 1,6 litran autoklaavissa 42,1 g vettä ja 1087,5 g jääetikkaa. Autoklaavia kuumennetaan kaksoisvaipan kautta lämmönsiirtonesteellä, jonka lämpötila on säädetty 202 °C:ksi, 1 tunti, kunnes saavutetaan reaktiolämpötila 170 °C ja paine 9 baaria. Kun on ylläpidetty 180 min vakiona pysyviä lämpötila- ja pai-

neolosuhteita, pysäytetään lämmönsiirtonesteen kierto. Autoklaavissa vallitseva lämpötila laskee ja saavuttaa 1 tunnin kuluttua arvon 105 °C. Keitetty hake poistetaan autoklaavista ja erotetaan tumma etikkahappoliuos Büchner-suppilolla. Sellu pestään sekoittamalla sitä kolmesti 87-paino%:isessa etikkahapossa (1,5 l kerralla) lämpötilassa 70 °C sekoittimen avulla ja poistamalla nestettä Büchner-suppilolla. Sellusta poistetaan lisää liuotinta sentrifugissa.

Saadaan 370,1 g kosteaa sellua, jonka kuiva-ainepitoisuus on 35,6 paino-%, mikä vastaa saantoa 52,7 paino-%. Pestään vedellä 10 g absoluuttisen kuivaa sellua kappaluvun määrittämiseksi.

Toinen ligniininpoistovaihe

337,1 g kosteaa etikkahappopitoista sellua (120 g absoluuttisen kuivaa sellua kuiva-ainepitoisuuden ollessa 35,6 paino-%), 268,2 g vettä, 1794,8 g jääetikkaa ja 3,15 ml 100-%:ista typpihappoa (tiheys 1,52 g/ml) laitetaan 4 litran sekoitusastiaan, johon kytketään palautusjäähdytin. Sekoitusastian sisältöä kuumennetaan kaksoisvaipan kautta lämpötilassa 120 °C olevalla lämmönsiirtonesteellä 30 min, kunnes saavutetaan haluttu reaktiolämpötila 108 °C. Tämä lämpötila pidetään vakiona 120 min. 15 min kestäneen jäähdytyksen jälkeen sellu poistetaan sekoitusastiasta ja poistetaan siitä nestettä Büchner-suppilolla. Sellu pestään samalla tavalla kuin ensimmäisessä ligniininpoistovaiheessa kolmesti 87-paino-%isella etikkahapolla (1,5 l kerralla).

Saadaan 306,1 g kosteaa sellua, jonka kuiva-ainepitoisuus on 36,9 paino-%, mikä vastaa saantoa 49,6 paino-%. Pestään vedellä 10 g absoluuttisen kuivaa sellua kappaluvun määrittämiseksi.

Kolmas ligniininpoistovaihe

216,8 g toisesta ligniininpoistovaiheesta tulevaa kosteaa, etikkahappopitoista sellua (80 g absoluuttisen

kuivaa sellua, kuiva-ainepitoisuus 36,9 paino-%) laitetaan 4 litran lasikolviin ja kiinnitetään astia otsonivalkaisuun sopivaan pyöröhaihduttimeen. Pyörivä lasikolvi pidetään vesihauteessa, jonka lämpötila pidetään 20 °C:na.

Otsonia muodostetaan kaupallisesti saatavissa olevassa laitteessa puhtaasta hapesta. Pitoisuus on 105 g otsonia/m^3 kaasua normiolosuhteissa (0 °C, 1 013 mbaaria).

Hitaasti pyörivään kolviin syötetään 7 min 37 s:n aikana 7,62 l otsonin ja hapen seosta. Pyörökolvista poistuvat kaasut johdetaan happamaan kaliumjodidiliuokseen ja määritetään käyttämätön otsoni (0,05 g) titraamalla natriumtiosulfaatilla tärkkelys indikaattorina. Sellu pestään reaktion loppuunsaattamisen jälkeen perusteellisesti vedellä ja siitä poistetaan tikut laboratorioluokittimella (raon leveys 0,15 mm).

Saadaan 226,2 g kosteaa sellua, joka vastaa sellusaantoa 48,1 paino-% laskettuna absoluuttisen kuivasta puusta. Kuiva-ainepitoisuus on siten 34,3 paino-%. Määritetään kappaluku.

Loppuvalkaisuvaihe

174,9 g kolmannesta ligniininpoistovaiheesta tulevaa kosteaa sellua (60 g absoluuttisen kuivaa sellua, kuiva-ainepitoisuus 34,3 paino-%) sekoitetaan hyvin veden (385,2 g), natriumkarbonaattiliuoksen (40 ml, 1 mol/l) ja 40-%:isen peretikkahappoliuoksen (PS-40, Peroxidchemie GmbH; 0,65 ml) kanssa. Kostea sellu laitetaan polyeteenipussiin ja pidetään pussia 1 tunti vesihauteessa, joka on ennalta kuumennettu lämpötilaan 70 °C. Sitten sellu pestään perusteellisesti vedellä ja poistetaan vesi sentrifugissa.

Saadaan 155,4 g kosteaa sellua, jonka kuiva-ainepitoisuus on 37,4 paino-%, mikä vastaa saantoa 46,6 paino-%, ja jonka optiset ja mekaaniset ominaisuudet tutkitaan.

Ligniinin poistovaihe	Massaa koskevat arvot	Tulokset		
1	Kappaluku	28,2		
	Saanto (paino-%)	52,7		
2	Kappaluku	3,6		
	Saanto (paino-%)	49,6		
3	Kappaluku	< 1,0		
	Saanto	48,1		
Loppuval-				
kaisuvaihe	ISO-vaaleus (%)	81,7		
	Saanto (paino-%)	46,6		
	Jauhatusaste (°SR)	15	36	46
	Katkeamispituus (m)	8730	11250	12690
	Puhkaisupinta-ala ($m^{2)}$	55,7	73,1	77,9
	Repäisylujuus (cN)	84,4	76,0	65,9

Ilmoitettujen parametrien ja sellua koskevien arvojen määritykseen käytettiin mm. seuraavia ohjeita:
kiintoainepitoisuus: Zellcheming IV/42/62
kappaluku: Zellcheming IV/37/80
vaaleusaste: Zellcheming V/19/63
lujuusarvot: Zellcheming V/4/61, V/5/60, V/8/76, V/7/61, V/11/57, V/3/62 ja V/12/57.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista, jossa raaka-aineen massasuhde etikkahapon vesiliuoksesta koostuvaan keittoliuokseen on 0,08:1 - 0,5:1, keittoliuoksen vesipitoisuus 5 - 50 paino-%, lämpötila 140 - 230 °C, paine 3 - 30 baaria ja viipymisaika ensimmäisessä ligniinipoistovaiheessa 0,5 - 8 tuntia, minkä jälkeen tehdään uutto tai pesu, t u n n e t t u siitä, että saatu kostea etikkahappopitoinen sellu käsitellään edellä mainittua koostumusta vastaavalla keittoliuoksella, johon lisätään typpihappoa 0,5 - 5,0 paino-% absoluuttisen kuivasta raaka-aineesta laskettuna, lämpötilassa 60 - 140 °C ja paineen 1 - 6 baaria alaisena viipymisajan ollessa 0,1 - 6 tuntia, minkä jälkeen tehdään pesu tai uutto vedellä tai keittoliuoksella ja käsitellään sen jälkeen etikkahappoa sisältävä kostea sellu, jonka konsistenssi on 3 - 60 paino-%, koostumukseltaan edellä mainittua käsittelyliuosta vastaavassa nestefaasissa otsonipitoisella kaasulla paineen 1 - 12 baaria alaisena lämpötilassa 15 - 50 °C otsonimäärän ollessa 0,1 - 2,5 paino-% absoluuttisen kuivasta raaka-ainemassasta laskettuna.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että typpihapon lisäksi tai sijasta käytetään typen oksideja tai epäorgaanisia nitraatteja.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että typpihapon, typen oksidien tai epäorgaanisten nitraattien kanssa tapahtuvan reaktion tehostamiseksi lisätään vielä kaasumaista happea tai happipitoisia kaasuja.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittelyyn liitetään halutussa järjestyksessä ja haluttuna yhdistelmänä yksi tai useampia lisävalkaisuvaiheita, joissa käytetään vetyperok-

sidia, peretikkahappoliuoksia, natriumboorihydridiä tai myös klooridioksidia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävälle raaka-aineelle tehdään esikuivas tai esikyllästys.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tehdään ensin etikkahappohöyrytys kaasujen poistamiseksi raaka-aineesta.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keittoliuoksena käytetään alifaattisen C_{1-4}-monokarboksyylihapon tai mainitunlaisten happojen seoksen vesiliuosta.