



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 140352

(51) Int. Cl.² D 21 C 5/02

(21) Patentsøknad nr. 4023/72

(22) Inngitt 07.11.72

(23) Løpedag 07.11.72

(41) Alment tilgjengelig fra 29.10.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 07.05.79

(30) Prioritet begjært 26.04.72, USA, nr. 247683

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fjernelse av trykkfarve fra trykket celluloseholdig avfallsmateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver ECAR PRODUCTS, INC.,
Community Trust Company,
Wilmington, DE,
USA.

(72) Oppfinner ROBERT HENRY ILLINGWORTH, Madison, NJ,
FRANK WILLIAM LOREY, Ramsey, NJ,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner B.R.D. (DE) utl. skrift nr. 1256054
U.S. (US) patent nr. 3069308, 3392083, 3354028,
3446696 (alle 162-5)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret metode for fjerning av trykkfarve fra trykket avfall av celluloseholdig materiale.

Det er en hensikt med foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en metode for å fjerne trykkfarve fra et trykket celluloseholdig materiale for å gi en masse som kan kjøres på konvensjonelle papirfremstillingsmaskiner for å produsere avispapir, magasin-papir og papir for bøker.

Mange metoder og midler er velkjente som nyttige ved fjerning av trykkfarve fra trykket papir, og den mest effektive innbefatter anvendelse av ikke-ioniske overflateaktive midler. Uheldigvis har de beste ikke-ioniske forbindelser en tendens til å mangle biokjemisk nedbrytbarhet, og mange av dem er giftige overfor marint liv, som fisk, hvilket gjør det problematisk å bli kvitt avløp fra slike prosesser. En meget bred gruppe av ikke-ioniske midler er beskrevet i US patent nr. 3.069.308 som nyttige midler for fjerning av trykkfarver. Forbindelsene beskrevet i dette patent er i videste begrep ikke-ioniske, oxyalkylerte alkoholer. Det er spesielt angitt i dette patent at spesielt nyttige forbindelser er ethoxylerte og propoxylerte derivater av laurylalkohol (C_{12}), methoxytripropylenglycol (C_{10}), tridecylalkohol (C_{13}), n-butylalkohol (C_4), furfurylalkohol (heterocyclisk) og polyvinylalkohol (polyol).

Det er nu funnet at innen denne brede gruppe av forbindelser finnes en liten gruppe av ethoxylerte alkoholer som er forskjellige fra dem som er foretrukket i henhold til det nevnte US patent og som er meget effektive ved fjernelse av trykkfarve og resulterer i et papir med utmerket lyshet og styrke. Ytterligere er de spesielle forbindelser som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse, overraskende funnet å være frie for giftvirkning

overfor marint liv, og de er kjemisk nedbrytbare, hvilket gjør utslipp av prosessavløpene til elver og vann akseptabel.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for å fjerne trykkfarve fra trykket celluloseholdig avfallsmateriale, hvor trykket celluloseholdig avfallsmateriale tilsettes til en trykkfarvefjernende oppløsning omfattende vann og et trykkfarvefjernende middel som er biologisk nedbrytbart og ugiftig for levende organismer i vann og som består av en oxyalkylert alkohol, idet avfallsmaterialet holdes i kontakt med den trykkfarvefjernende oppløsning inntil trykkfarven er blitt skilt fra fibre, og massen hvorfra trykkfarve er blitt fjernet, vaskes, og fremgangsmåten er særpreget ved at det som trykkfarvefjernende middel anvendes en ethoxylert alifatisk monool eller diol med 14-30 carbonatomer i den alifatiske kjede og med 8-24 ethylenoxydenheter pr. mol mono- eller diol, og hvor hydroxygruppene i diolen er bundet til carbonatomer som er nabostilte og ikke er endecarbonatomer i den alifatiske kjede, og at den trykkfarvefjernende oppløsning inneholder et materiale som er tilstede i tilstrekkelig mengde til å opprettholde en alkalisk pH for den trykkfarvefjernende oppløsning av mellom 7,0 og 11,5.

De trykkfarvefjernende midler som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter således ethoxylerte, alifatiske monooler eller dioler med 14-30, fortrinnsvis 14-18, carbonatomer i den alifatiske kjede og 8-24, fortrinnsvis 8-12, ethylenoxydenheter pr. mol av den nevnte mono- eller diol.

Generelt vil det foretrukne trykkfarvefjernende middel være en ethoxylert, alifatisk monool med 14-15 carbonatomer i den alifatiske kjede, eller en ethoxylert, alifatisk diol hvor diolgruppene er knyttet til nabostilte, ikke endeavsluttende carbonatomer i en kjede på 15-17 carbonatomer, og alle disse forbindelser er ytterligere kjennetegnet ved at de inneholder 9-11 ethylenoxydenheter pr. mol av mono- eller diolen.

Ved utførelsesformen hvor det anvendes en diol, kan alle ethylenoxydenhetene være på en av de to hydroxygrupper, idet den annen er fri, eller de kan være oppdelt i hvilket som helst forhold mellom begge hydroxygruppene. Foreliggende oppfinnelse forutsetter også anvendelse av blandinger av slike monooler og dioler såvel som de individuelle forbindelser. En fagmann innen teknikkens

stand vedrørende fremstilling og anvendelse av ethoxylerte overflateaktive midler vil være kjent med at det eksisterer et område av kjedelengder både i den alifatiske kjede og i kjeden eller kjedene av gjentagne ethylenoxydenheter som følge av den måte ved hvilken de fremstilles. Karakterisering i henhold til antall carbonatomer og gjentagne enheter må derfor forstås å henvise til gjennomsnitt innen disse områder.

Med hensyn til de foretrukne utførelsesformer i henhold til det tidligere nevnte US patent nr. 3.069.308, har de ethoxylerte monooler i henhold til foreliggende oppfinnelse et midlere minimum på 14 carbonatomer i den alifatiske kjede, mens i det nevnte patent er dette maksimum 13 carbonatomer. Med hensyn til diolene i henhold til foreliggende oppfinnelse har de foretrukne utførelsesformer i henhold til det nevnte patent maksimalt 10 carbonatomer, mens minimum i henhold til foreliggende oppfinnelse er 14 carbonatomer.

En fagmann vil være istand til å fremstille de trykkfarvefjernende midler som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse, i henhold til velkjente fremgangsmåter. F.eks. kan den ethoxylerte, alifatiske monool fremstilles ved å omsette en C_{14} - C_{18} fettalkohol med en passende mengde ethylenoxyd under moderate temperatur- og trykkbetingelser, eksempelvis 160 - 180°C ved 3 atm i nærvær av en alkalisk katalysator, eksempelvis natriumhydroxyd. Fullstendig analoge fremgangsmåter anvendes for å ethoxylere de tilsvarende dioler. En mer detaljert beskrivelse av slike fremgangsmåter finnes i standard lærebøker, slike som A.M. Schwartz og J.W. Perry: "Surface Active Agents", vol. I (1949) og "Surface Active Agents and Detergents", vol. II (1958), Interscience Publishers, New York.

De trykkfarvefjernende midler anvendes i en oppløsning i det vesentlige omfattende et vandig medium.

Temperaturen av den trykkfarvefjernende oppløsning kan være en hvilken som helst temperatur fra værelsetemperatur, eksempelvis 4-21°C, og opp til 93°C.

De beskrevne trykkfarvefjernende oppløsninger skal holdes i et alkalisk pH-område. Det er derfor nødvendig at et alkali innbefattes i oppløsningen. Selv om et hvilket som helst egnet alkali- eller jordalkalihydroxyd eller -salt kan anvendes, er

alkalihydroxyder og -salter, som natriumhydroxyd, kaliumhydroxyd, natriumcarbonat og lignende foretrukket. Tilstrekkelig alkali skal tilsettes for å holde pH for den trykkfarvefjernende oppløsning på 7,0 - 11,5, fortrinnsvis minst 7,1.

Ved fremstilling av den trykkfarvefjernende oppløsning fylles vann i reaktoren eller pulperen, og ca. 0,3 - 3 %, regnet på papirets vekt, av det ovenfor beskrevne trykkfarvefjernende middel tilsettes. Det trykkfarvefjernende middel tilsettes fortrinnsvis til vannet før tilsetningen av avfallspapiret eller avfallet.

Til den erholdte oppløsning tilsettes trykket papir, avkutt eller avfallspapir. Det trykkede, celluloseholdige materiale kan om ønskes oppdeles på passende måte før behandling. Dette er imidlertid ikke nødvendig, og avfallsmaterialet kan tilsettes til behandlingsoppløsningen uten oppmaling eller annen form for findeling. Det er en av fordelene ved foreliggende oppfinnelse at kostbar oppmaling eller massefremstillingsteknikker ikke behøver å anvendes for den trykkfarvefjernende prosess. Således tilsettes fortrinnsvis avfallsmaterialet fra hvilket trykkfarve skal fjernes, til behandlingsoppløsningen i dets naturlige tørre tilstand, dvs. uten å være behandlet med fuktighet eller vann annet enn det som normalt er tilstede i atmosfæren.

Selv om trykkfarven vil fjernes hvis materialet først gjøres opp til en suspensjon eller masse i vann, er det generelt funnet at de erholdte resultater er dårligere enn de som erholdes når avfallsmaterialet tilsettes til behandlingsoppløsningen i dets naturlige tørre tilstand, dvs. i likevekt med den omgivende atmosfære. Det synes som om fukting av avfallsmaterialet med vann før det underkastes den beskrevne kjemiske behandling forårsaker at trykkfarven fester seg og gjør denne vanskeligere å fjerne fra de celluloseholdige fibre. Mengden av avfallspapir som tilsettes til behandlingsoppløsningen bør reguleres. Generelt bør vektprosenten av cellulosematerialet være mindre enn 10 vekt% av den trykkfarvefjernende oppløsning, og fortrinnsvis under 6 vekt%, eller mellom 4,0 og 6,0 vekt%. Gode resultater erholdes når den trykkfarvefjernende oppløsning inneholder 5 - 5,5 vekt% papir, og denne verdi synes å være optimal. Avfallsmaterialet bibeholdes i behandlingsoppløsningen inntil en vesentlig grad av defibrering og adskillelse av trykkfarve finner sted.

Efter behandlingen blir det defibrerte materiale overført til et kar eller annet reservoar, hvorefter det fortynnes med vann inntil et tørrstoffinnhold på 0,5 - 1,5 vekt%, fortrinnsvis ca. 1 %, regnet på oppløsningens vekt.

Efter fortynning blir massen skilt fra oppløsningen og vasket og fortykket ved hjelp av kjente metoder. Eventuelt kan massen surgjøres til en pH på 4 - 6,5, fortrinnsvis 4,5 - 5,5, fortykkes og formes til en bane.

Dette surgjøringstrinn er funnet å gi en betydelig økning i lysheten av det papir som produseres fra den gjenvundne masse, og således unngås nødvendigheten av å bleke massen.

Den gjenvundne masse kan blandes med ny sulfat- eller sulfatmasse eller med ytterligere gjenvunnet masse for fremstilling av celluloseprodukter, som avispapir osv.

Den trykkfarvefjernende prosess vil bli nærmere beskrevet under henvisning til de følgende eksempler og sammenlignende forsøk.

Eksempel 1

En trykkfarvefjernende oppløsning fremstilles ved å oppløse 20,6 g av en ethoxylert $C_{14}-C_{15}$ primær mono-ol inneholdende ca. 9,6 mol ethylenoxyyenheter pr. mol mono-ol. Oppløsningens pH justeres til ca. 10,5 med alkali, og der tilsettes 8 g alkalimetallsilikat i en laboratorieoppslagerenhet ved 32°C. 100 g trykket avispapiravfall (New York Times) tilsettes til oppslageren og slås opp i 20 minutter under hvilket tidsrom temperaturen heves til 37,7 - 38,8°C. Massen fra hvilken trykkfarven er fjernet, vaskes derefter med en vandusj på en siktype-filtreringsanordning, og papirark fremstilles fra det vaskede materiale ved pressing i en liten håndpresse.

En porsjon på 40 g, regnet på den våte vekt av den vaskede masse (3 g tørrvekt), blandes med 0,002 g svoveldioxydgass, oppvarmes til 63°C i 20 minutter og formes derefter til laboratorieark ved den samme teknikk.

Eksempel 2

Frengangsmåten ifölge eksempel 1 gjentaes, men den ethoxylerte alifatiske mono-ol erstattes med en tilsvarende mengde av en ethoxylert C_{15} - C_{17} alifatisk diol som har begge hydroxylgruppene på nabostilte, ikke-endeavsluttende carbonatomer og som inneholder gjennomsnittlig 10 mol ethylenoxyenheter pr. mol diol. Laboratorieark fremstilles av massen fra hvilken trykkfarve er fjernet ved den tidligere nevnte teknikk, med og uten surgjøring med svoveldioxyd.

Sammenligningsforsök A

Frengangsmåten ifölge eksempel 1 gjentaes, men den ethoxylerte C_{14} - C_{15} primære alkohol erstattes med en tilsvarende vekt av en ethoxylert C_{11} primær mono-ol inneholdende kun 5 mol ethylenoxyenheter pr. mol alkohol. Laboratorieark fremstilles fra massen fra hvilken trykkfarve er fjernet ved den samme teknikk, med og uten behandling med svoveldioxyd.

Sammenligningsforsök B

Frengangsmåten ifölge eksempel 1 gjentaes, men hvor den ethoxylerte C_{14} - C_{15} primære mono-ol erstattes med en tilsvarende mengde ethoxylert C_{15} - C_{17} alifatisk diol, inneholdende kun 5 mol ethylenoxyenheter pr. mol diol. Laboratorieark fremstilles fra massen fra hvilken trykkfarve er fjernet ved samme teknikk, med og uten behandling med svoveldioxyd.

Papirarkene fremstilt i henhold til eksemplene og de sammenlignende forsök undersökes med hensyn til gjenværende trykkfarveflekker, og lysheten måles under anvendelse av et grönt filter under de standardbetingelser som er adoptert av American Newspaper Publishers Association Research Institute, basert på A.C. Hardy - Handbook of Colorimetry, Technology Press, Boston (1936) under anvendelse av "Elrepho Colorimeter".

De erholdte resultater var som følger:

Tabell 1 - Fjernelse av trykkfarve fra trykket avis-papir ved hjelp av ethoxylerte alifatiske mono- og dioler

Eks. nr.	Trykkfarvefjernende middel	Slutte- lig pH	Lyshet målt ved anven- delse av et grønt filter	
			uten SO ₂	med SO ₂
1	C ₁₄ -C ₁₅ primært mono-oladdukt med 9,6 EO enheter	10,1	57,7	63,8
2	C ₁₅ -C ₁₇ ikke-termi- nalt dioladdukt med 10 enheter	10,1	59,3	64,2
A	C ₁₁ primært mono-ol addukt med 5 EO en- heter	9,8	+))	61,4+)
B	C ₁₅ -C ₁₇ alifatisk dioladdukt med 5 EO enheter	10,1	56,2	61,2

+) Papirarket hadde mange trykkfarveflekker.

Det kan ses at refleksjonen (lysheten) for papiret fremstilt fra masse hvorfra trykkfarven var fjernet ved anvendelse av de spesielle midler i henhold til eksempler 1 og 2, er vesentlig høyere enn for papiret hvor midlene i henhold til de sammenlignende forsøk A og B ble anvendt. Ytterligere ga midlet som ble anvendt ved sammenligningsforsøk A et papir med mange trykkfarveflekker, hvilket indikerte at dette middel i alle fall ville være uakseptabelt selv bortsett fra de lavere refleksjonsverdier. I tilfellet for midlet som ble anvendt ved sammenligningsforsøk B var lysheten både før og etter behandling med svoveldioxyd dårligere enn den som ble beholdt ved anvendelse av forbindelsene i henhold til eksempler 1 og 2 ifølge foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 3

For å vise at foreliggende fremgangsmåte er anvendbar på et annet substrat ble fremgangsmåten ifølge eksempel 1 gjentatt, men hvor papiret av New York Times ble erstattet med en tilsvarende vekt av New Brunswick Home News. pH-verdien ved slutten av oppslagningsperioden var 10,1. Det beholdes igjen en effektiv trykkfarvefjernelse fra massen, og denne omdannes til sterkt papir som har en

140352

8

lyshet (grönt filter) på 57,5 uten svoveldioxydbehandling og 63,9 med svoveldioxydbehandling.

De trykkfarvefjernende midler i henhold til eksempler 1 og 2 er undersøkt ved hjelp av standard fremgangsmåter og funnet å være biokjemisk nedbrytbare og i det vesentlige frie for giftvirkning overfor marint liv ved vanlig anvendte konsentrasjoner.

Ved drift i stor skala vil 11 - 15 kg av det trykkfarvefjernende middel anvendes pr. 1000 g tørt papir, eventuelt om ønsket sammen med tilsvarende justerte mengder av andre tilsetningsmidler. Oppløsningen tilføres eller gjøres opp i en hydropulper. Trykket avfallspapir tilsettes til oppløsningen for å gi en suspensjon omfattende 6 % papir og 94 % vann.

Oppslåing fortsettes inntil trykkfarven er skilt fra fibrene.

Efter en passende oppholdstid i pulperen slippes massen ned i en lagertank som fortrinnsvis er utstyrt med et egnet røreverk. Om ønsket kan tanken tilsettes vann for å redusere tørrstoffinnholdet av blandingen deri. Blandingen fra tanken fortynnes til det tørrstoffinnhold som er indikert ovenfor, vaskes og fortykkes på velkjent måte. Massen kan fortykkes til en konsistens på 5 % tørrstoff eller mellom 3 og 8 % tørrstoff på denne måte. Medstrøms- eller motstrømsvasking, alene eller i kombinasjon kan anvendes. Den erholdte masse surgjøres til en pH, som tidligere indikert, ved tilsetning til massen av en fortynnet oppløsning av en sur forbindelse, f.eks. alun, svovelsyre, SO_2 osv. Den erholdte masse kan tilslutt fortykkes og dannes til en bane. Det vil forstås at antall fortyknings- og vasketrinn som utføres før surgjøringstrinnet ikke er kritisk, og at antallet slike behandlinger for en stor del vil være avhengig av typen av det anvendte utstyr. Ytterligere kan om ønsket massen efter surgjøring blekes under anvendelse av et egnet blekemiddel. Vanligvis vil imidlertid bleking ikke være nødvendig. Når kun surgjøring anvendes, bør fortrinnsvis massen ikke vaskes efter surgjøringstrinnet, idet et slikt vasketrinn ikke er nødvendig.

Selv om det i eksemplene er indikert en satsvis prosess, eller riktigere halvveis en satsvis prosess, vil det forstås at trykkfarvefjernelse kan utføres ved en kontinuerlig fremgangsmåte.

Vannet som anvendes ved prosessen, kan være bløtt og jernfritt.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å fjerne trykkfarve fra trykket celluloseholdig avfallsmateriale, hvor trykket celluloseholdig avfallsmateriale tilsettes til en trykkfarvefjernende oppløsning omfattende vann og et trykkfarvefjernende middel som er biologisk nedbrytbart og ugiftig for levende organismer i vann og som består av en oxyalkylert alkohol, idet avfallsmaterialet holdes i kontakt med den trykkfarvefjernende oppløsning inntil trykkfarven er blitt skilt fra fibre, og massen hvorfra trykkfarve er blitt fjernet, vaskes, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som trykkfarvefjernende middel anvendes en ethoxylert alifatisk monool eller diol med 14-30 carbonatomer i den alifatiske kjede og med 8-24 ethylenoxydenheter pr. mol mono- eller diol, og hvor hydroxygruppene i diolen er bundet til carbonatomer som er nabostilte og ikke er endecarbonatomer i den alifatiske kjede, og at den trykkfarvefjernende oppløsning inneholder et materiale som er tilstede i tilstrekkelig mengde til å opprettholde en alkalisk pH for den trykkfarvefjernende oppløsning av mellom 7,0 og 11,5.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at papirmassens pH senkes til mellom 4,0 og 6,5 etter vaskingen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, under erholdelse av en masse for anvendelse ved fremstilling av dagsaviser, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som trykkfarvefjernende middel i den trykkfarvefjernende oppløsning anvendes en ethoxylert alifatisk monool med 14-15 carbonatomer i den alifatiske kjede og 8-12 ethylenoxydenheter pr. mol av monoolen, og hvor det celluloseholdige materiale etter at trykkfarven har skilt seg fra fibre, fortynnes i oppløsningen ved tilsetning av vann i en tilstrekkelig mengde til å senke oppløsningens faststoffinnhold til 0,5-1,5 vekt%, basert på vekten av oppløsningen, hvorefter det fortynnede, celluloseholdige materiale hvorfra trykkfarven er blitt fjernet, vaskes.