



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer : **93810632.5**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 21/30, D21C 9/10,
D06P 1/26**

㉔ Anmeldetag : **06.09.93**

③① Priorität : **14.09.92 DE 4230655**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
23.03.94 Patentblatt 94/12

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **von Raven, Axel, Dr.**
Dollstrasse 8
D-82402 Seeshaupt (DE)

⑤④ **Verfahren zur Verbesserung von Weissgrad, Helligkeit und Farbort von Faserstoffen.**

⑤⑦ Zusatz von photosensibilisierenden Verbindungen zu Holzfaserstoffen und deren Gemischen zur Verbesserung von deren Weissgrad, Helligkeit und Farbort ; sowie die damit erhaltenen Faserstoffe und ihre Verwendung.

EP 0 588 767 A1

Die Erfindung betrifft den Zusatz von photosensibilisierenden Verbindungen zu Faserstoffen und deren Gemischen zur Verbesserung von deren Weissgrad, Helligkeit und Farbort; sowie die damit erhaltenen Faserstoffe und ihre Verwendung.

Unter Faserstoffen sollen nachfolgend im wesentlichen Holzfaserstoffe, wie Holzschliff und Zellstoff, verstanden werden.

Die Diskussion über die Umweltbelastung der Zellstoffbleiche mit Aktivchlor hat dazu geführt, dass in der Zellstoffindustrie immer mehr alternative Bleichsysteme, wie Wasserstoffperoxid, Ozon und Sauerstoff, ihre Anwendung finden. Beim Einsatz von chlorfrei gebleichten Zellstoffen hat sich aber gezeigt, dass sich gewisse Festigkeitsverluste ergeben.

Bei der Herstellung von Holzschliffen für graphische Papiere ist die zur Erhöhung des Weissgrades erforderliche Bleiche ein wesentlicher, die Qualität des Halbstoffes und damit auch des Fertigproduktes bestimmender Verfahrensschritt.

Für die bräunlich-gelbe Farbe des ungebleichten Holzschliffes sind im wesentlichen Lignine, ligninähnliche Phenole und Extraktstoffe sowie deren Abbauprodukte verantwortlich. Alle diese Verbindungen bilden, infolge der Anwesenheit von konjugierten Doppelbindungen und auxochromen Gruppen, chromophore Systeme.

Für die Bleichung von Holzschliff kommen, um die Stabilität nicht zu erniedrigen, nur kohlehydrat- und ligninerhaltende Bleichmittel in Betracht. Die Steigerung des Weissgrades erfordert eine spezifische Zerstörung der chromophoren Gruppen, möglichst ohne Stoffauflösung. Das chromophore System wird dabei chemisch verändert, ist jedoch noch vorhanden, so dass der Farbeffekt nach einer gewissen Zeit wieder auftreten kann. Dies ist der Grund für die hohe Vergilbungsneigung von holzstoffhaltigem Papier.

Vielfach wird beim Bleichen von Holzschliff, trotz hoher H_2O_2 -Konzentrationen, der erforderliche Weissgrad nicht erreicht, so dass eine zusätzliche reduktive Bleichung z.B. mit Natriumdithionit durchgeführt werden muss. Dieser Zweistufenprozess erfordert nicht nur einen erhöhten Kostenaufwand, sondern zerstört auch das noch vorhandene H_2O_2 , dessen biozide Wirkung dann bei der Papierherstellung nicht mehr vorhanden ist.

Trotz moderner Bleichverfahren weisen Faserstoffe ausserdem einen mehr oder weniger starken Gelbwert auf. Will man einen Gelbstich von Faserstoffen vermindern, um in den geforderten Farbortbereich zu gelangen, so muss man einen blauen Farbstoff zusetzen, bei einem Rotstich einen grünstichig-blauen Farbstoff usw. Durch die Zugabe von solchen Farbstoffen erfolgt ein gewisser Rückgang des Weissgrades, aber vor allem ein sehr starker Abfall in der Helligkeit.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Verbesserung von Weissgrad, Helligkeit und Farbort von Faserstoffen oder deren Mischungen durch den Zusatz von Photoaktivatoren.

Vorzugsweise wird zu diesem Zweck der Photoaktivator oder eine Mischung aus Photoaktivatoren, gegebenenfalls im Gegenwart von weiteren Hilfsmitteln, wie oberflächenaktiven Hilfsmitteln, z.B. Dodecylsulfat, Komplexbildnern, z.B. Phosphaten, und Füllmitteln, z.B. Zeolithen, sowie die Faserstoffe oder deren Mischungen, mit Wasser intensiv vermischt. Bevorzugt wird dabei bei 10 bis 90°C und besonders bevorzugt bei 20 bis 85°C, für mehr als eine halbe Stunde, bevorzugt während 1 bis 4 Stunden, intensiv gemischt, um eine gute Durchmischung mit dem Sauerstoff der Luft zu erhalten. Der pH-Wert der Suspension beträgt dabei bevorzugt 7,0 bis 11. Das Mischen kann dabei z.B. durch Rühren, Umpumpen oder Einblasen von Luft geschehen.

Der Anteil an Photoaktivator liegt im allgemeinen bei 0,0001 bis 0,1 % und bevorzugt bei 0,0005 bis 0,03 %, in Bezug auf die Menge an eingesetztem Faserstoff.

Die Suspension der so erhaltenen katalytisch gebleichten Faserstoffe kann danach getrocknet werden, kann aber auch, in dieser Form, sofort weiterverarbeitet werden. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt in der verbesserten Festigkeit der so gebleichten Fasermaterialien.

Vorteilhaft ist weiterhin der katalytische Ablauf des Verfahrens, wobei der Photoaktivator (Katalysator), durch sein Verbleiben bei den Faserstoffen, ein erneutes Vergilben verhindert. So ist es auch sinnvoll, die Photoaktivatoren mit konventionellen Bleichverfahren zu kombinieren. Die Photoaktivatoren können dabei vor, während oder nach dem konventionellen Bleichvorgang zugesetzt werden. Aus praktischen Überlegungen werden Bleichmittel und Photoaktivator bevorzugt gleichzeitig angewendet.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren gebleichten Faserstoffe weisen demnach nicht nur eine Verbesserung von Weissgrad, Helligkeit und Farbort, sondern auch eine geringere Vergilbungsneigung sowie eine verbesserte Festigkeit auf.

Als für das Verfahren geeignete Photoaktivatoren können alle Farbstoffe die einen photodynamischen Effekt aufweisen, wie Eosin, Bengalrosa, Fluorescein, Chlorophyll, Porphyrin-Verbindungen, Methylenblau oder deren Mischungen, verwendet werden. Bevorzugt sind dabei die wasserlöslichen Phthalocyanine wie z.B. die Phthalocyanin-Metallkomplexe des Aluminiums, Zinks, Mangans, Magnesiums, Calciums, Eisens, Natriums oder Kaliums. Diese Verbindungen können dabei einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1)



- 5 sowie deren Mischungen, worin
 MePC das Zink-, Mangan oder Aluminiumphthalocyaninringsystem,
 Y Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, bevorzugt Wasserstoff, Kalium oder Natrium,
 v eine beliebige Zahl von 1 bis 4, bevorzugt eine Zahl von 2 bis 4,
 R Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Chlor oder Brom,
 10 x eine beliebige Zahl von 0 bis 8, bevorzugt (wenn MePC das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninring-
 system ist) eine beliebige Zahl von 0,8 bis 2
 bedeutet.

Die verwendeten Photoaktivatoren und ihre Herstellung sind allgemein bekannt und werden zum Teil beim Bleichen von Textilien (GB-A-1 372 036, US-A-3 927 967, DE-A-2 613 936, DE-A-2 812 278) eingesetzt. Im
 15 Unterschied zu den dort beschriebenen Bedingungen ist bei der erfindungsgemässen Behandlung (Bleichen) der genannten Faserstoffen überraschenderweise eine Bestrahlung mit Licht und ein Zusatz von Gerüststoffen sowie Detergentien nicht erforderlich.

Die in diesem Verfahren einsetzbaren Faserstoffe sind z.B. Zellstoff, Holzstoff, Altpapier oder deren Gemische. Beispiele für Holzstoffe sind Schliff (GW), Druckschliff (PGW), Refinerstoff (RMP), thermomechanischer (TMP) und chemisch-thermomechanischer (CTMP) Stoff.
 20

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung sind die mit dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Faserstoffe und deren Gemische, sowie deren Verwendung in der Zellstoffindustrie und insbesondere bei der Papierherstellung.

Ein Gegenstand der Anmeldung sind ausserdem die aus den mit dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Faserstoffen hergestellten Papiere.
 25

Die so erhaltenen Faserstoffe und deren Gemische finden in der Zellstoff- und vor allem in der Papierindustrie Verwendung. Dazu können sie mit weiteren Bestandteilen wie optischen Aufhellern; Bindemitteln wie Latex, Acrylsäure- oder Styrolpolymere oder deren Copolymere; Füllstoffen und anderen Hilfsmitteln wie Polyethylenglykol oder Glykolethern, vermischt werden.

Besonders vorteilhafte synergistische Effekte findet man auch bei der Kombination der Photoaktivatoren mit optischen Aufhellern wie z.B. Diphenylbistyril aufhellern.
 30

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie darauf zu beschränken. Die %-Angaben beziehen sich dabei, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die Bezeichnung otro (ofen-trocken) bezieht sich auf das Trockengewicht des Faserstoffes in Gramm.

35 Beispiel 1:

Es wird eine Menge des in Tabelle 1 angegebenen Faserstoffes in eine 1l Polyethylen-Schraubflasche eingewogen, die 3,0 otro entspricht (56,6 g A; 200 g B). Nach dem Zusetzen von 500 ml dest. Wasser werden die
 40 weiteren Hilfsstoffe gemäss Tabelle 1 zudosiert und gegebenenfalls der pH-Wert mit Natronlauge eingestellt. Die Schraubflaschen werden verschlossen und die Gemische (mit Ausnahme der Nullversuche) für eine Stunde kräftig auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird, sofern angegeben, mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 6,0 eingestellt.

Aus den Gemischen werden nach dem Verdünnen auf 3l (Versuche 1-8) bzw. 7l (Versuche 9-20) am Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter hergestellt und nach der Trocknung (7 min. bei 95°C) der Weissgrad, mit einem Gerät das die Anforderungen von DIN 53145 Teil 1 erfüllt, bestimmt.

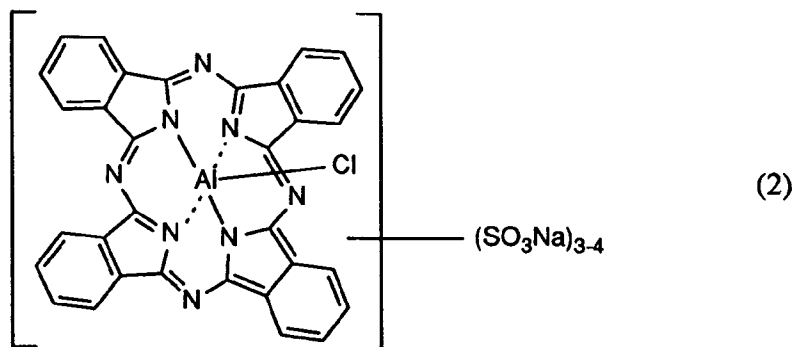
Die Photoaktivatoren der Formeln (2) und (3) werden als 0,1 %ige Lösungen eingesetzt.

50

55

5

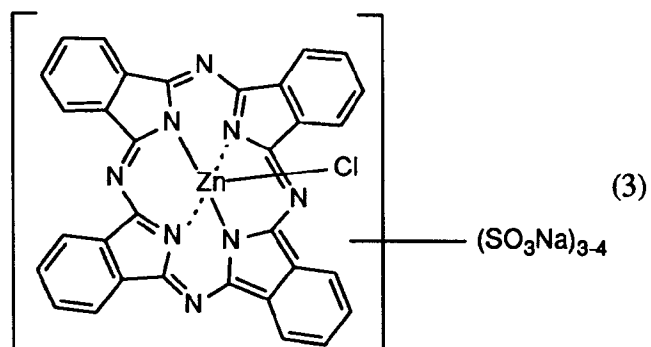
10



15

20

25



30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

Versuchs Nr.	Faser- stoff	Photoaktivator [ml]		Dodecyl- sulfat [%]	Phosphat [%]	Rawesol® [%]	pH	Weissgrad
		(2)	(3)					
1	A	-	-	-	-	-	a	66,80
2	A	0,5	-	-	-	-	a	67,91
3	A	1,0	-	-	-	-	a	67,58
4	A	2,5	-	-	-	-	a	67,85
5	A	-	0,5	-	-	-	a	67,40
6	A	-	1,0	-	-	-	a	67,47
7	A	-	2,5	-	-	-	a	67,86
8	A	1,0	-	0,05	0,2	-	a	67,29
9	A	-	1,0	0,05	0,2	-	a	67,26
10	A	1,0	-	0,05	-	0,2	a	67,51
11	A	-	1,0	0,05	-	0,2	a	68,01
12	A	1,0	-	0,05	-	0,2	7,5	67,26
13	A	1,0	-	0,05	-	0,2	9/6	67,05
14	B	-	-	-	-	-	a	88,15
15	B	1,0	-	0,05	0,2	-	9,0	88,29
16	B	1,0	-	0,05	-	0,2	9,0	88,75
17	B	-	1,0	0,05	0,2	-	9,0	88,30
18	B	-	1,0	0,05	-	0,2	9,0	88,63
19	B	-	1,0	0,05	-	0,2	9/6	88,88

Faserstoff A = Holzschliff feucht, Trockengehalt 5,3 %

Faserstoff B = Gebleichter Kurzfaserzellstoff (Laubholz-Sulfitzellstoff), Trockengehalt 1,5 %

a) = pH wurde nicht eingestellt

9/6 = pH zunächst auf 9,0 und nach der Reaktion auf 6,0 eingestellt

Rawesol = Spezial-Zeolith

Aus den Ergebnissen von Tabelle 1 zeigt sich eine Zunahme des Weissgrades bei den mit Photoaktivatoren gebleichten Versuchen gegenüber den ungebleichten Kontrollen (Nrn. 1 und 14).

Anstelle der Photoaktivatoren der Formeln (2) oder (3) kann man auch die entsprechende Manganverbindung verwenden.

Beispiel 2:

Die aus Beispiel 1 erhaltenen Proben werden für die in Tabelle 2 angegebene Zeit gelagert und danach der Weissgrad bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen Versuchsnummern beziehen sich dabei auf Tabelle 1.

Tabelle 2:

Versuchs- Nr.	1 Tag nach Herstellung	4 Wochen ohne Licht	5 Tage Sonnenlicht	10 Tage Sonnenlicht	Differenz 1 Tag - 10 Tage
1	66,80	66,20	64,80	63,25	3,55
2	67,90	67,70	66,35	65,75	2,15
4	67,85	-	65,70	64,65	3,2
7	67,86	-	65,90	65,10	2,76
11	68,01	68,00	66,55	65,20	2,81
14	88,2		86,6	86,5	1,7
16	88,7		87,7	87,4	1,3
19	88,9		87,6	87,4	1,5

Aus den Ergebnissen von Tabelle 2 geht hervor, dass die Tendenz zur Vergilbung bei den unbehandelten Papieren (Versuch 1 und 14) deutlich grösser ist als bei den mit Photoaktivator behandelten.

Beispiel 3:

Mit jeweils 50 g Holzschliff (SGW) wird eine Beutelbleiche durchgeführt (Stoffdichte ca. 20 %). Dazu wird der Holzschliff mit den in Tabelle 3 angegebenen Chemikalien unter ständiger Durchmischung bei 70°C aus einer Sprühflasche für 2 Stunden bei pH 7,5 besprüht.

Tabelle 3:

Versuchs Nr. Bedingungen	1	2	3
Wasserglas [%]	2,5	-	-
NaOH [%]	1,5	-	-
H ₂ O ₂ [%]	2,0	2,0	2,0
Rawesol [%]	-	3	3
Verbindung (2) [mg/kg]	-	-	300
Weissgrad [%]	69,0	68,3	70,4
Hellbezugswert RY	83,1	82,2	82,1
Normfarbwert K x	0,3245	0,3245	0,3130
Normfarbwert k y	0,3518	0,3520	0,3496

Die Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen, dass auch bei Anwendung einer Peroxidbleiche eine weitere Steigerung des Weissgrades, sowie eine Verschiebung des Farbortes ohne wesentlichen Helligkeitsverlust, durch den Zusatz der Photoaktivatoren erreicht werden kann.

Beispiel 4:

Es werden die Menge des jeweiligen Faserstoffes in eine 1l Polyethylenflasche eingewogen, die 6,0 g entsprechen (30,2 g A; 30,7 g B). Nach Zusatz von 800 ml dest. Wasser werden die Hilfsstoffe gemäss den in Tabelle 4 angegebenen Mengen zudosiert. Die erhaltenen Gemische werden ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt (ausgenommen Nullversuche).

Aus den Gemischen werden am Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter gebildet und nach der Trocknung

(7 min. bei 95°C) der Weissgrad mit einem Gerät, das die Anforderungen von DIN 53145 Teil 1 erfüllt, bestimmt.

Tabelle 4:

Versuchs Nr.	Faser- stoff	Photoaktivator [ml 0,1% Lsg.]		Rawesol® [% bezogen auf otro]	Weissgrad [%]
		(2)	(3)		
1	A	-	-	-	60,4
2	B	-	-	-	60,8
3	A	0,5	-	-	60,8
4	A	1,0	-	-	63,0
5	A	1,5	-	-	63,4
6	A	1,0	-	0,2	63,4
7	A	-	1,0	-	63,7
8	A	-	2,0	-	63,5
9	B	0,5	-	-	62,5
10	B	1,0	-	-	62,0
11	B	1,0	-	0,2	62,3
12	B	-	1,0	-	62,2

Faserstoff A = thermomechanischer Holzstoff mit 19,9 % Trockengehalt
Faserstoff B = Altpapier mit 19,5 % Trockengehalt

Beispiel 5:

Ein thermomechanischer Holzstoff (TMP) für Streichrohpapier (Stoffdichte ca. 6 %) wird direkt aus der industriellen Fertigung entnommen und der Photoaktivator (2) gemäss Tabelle 5 zugesetzt. Jeder Ansatz erfolgt mit 20 g otro thermomechanischen Holzstoff (TMP) bei 3 % Stoffdichte unter ständigem Rühren bei 55°C.

Tabelle 5:

Bedingung \ Versuchs Nr.	1	2	3	4	5
Verbindung (2) [mg/kg otro]	-	50	80	150	150
pH-Wert	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Dauer [Stunden]	3	3	3	3	6
Weissgrad	63,9	66,2	66,6	66,3	66,7
Hellbezugswert y [%]	77,55	79,8	80,0	78,9	78,9
Normfarbwertanteil K x	0,3379	0,3350	0,3335	0,3318	0,3305
Normfarbwertanteil K y	0,3559	0,3563	0,3565	0,3560	0,3560

Beispiel 6:

Zellstoffproben bzw. Platten werden für ca. 5 Minuten in einer 0,001 %igen Lösung der Verbindung (2) getränkt und anschliessend bei Zimmertemperatur und Tageslicht getrocknet.

Beim Messen des Weissgrades ergeben sich, für eine ungebleichte und eine wie oben beschreiben gebleichte Probe, die in Tabelle 6 angegebenen Werte.

Tabelle 6:

	ohne (2)	mit (2)
Weissgrad	79,93	83,05
Hellbezugswert y [%]	87,35	87,70
Normfarbwertanteil K x	0,3249	0,3190
Normfarbwertanteil K y	0,4342	0,3387

Beispiel 7:

Mit jeweils 50 g Holzstoff (TMP) wird eine Beutelbleiche durchgeführt. Dazu wird der Holzstoff mit den in Tabelle 3 angegebenen Chemikalien unter ständiger Durchmischung aus einer Sprühflasche mit der Bleichlösung besprüht.

Bleichbedingungen :

Stoffdichte ca.	20 %
Wasserglas	2,8 %
NaOH	2,7 %
H ₂ O ₂	2,5 %
Temperatur	70°C
Bleichdauer	2,5 Stunden

Nach dem Bleichen wird mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 7 abgesäuert und 80 mg der Verbindung (2) pro kg Holzschnitz zugegeben.

Zur Dosierung der chemischen Hilfsmittel wird der Holzschnitz auf 3 %, bei einem pH-Wert von 8,5, verdünnt.

Aus den Gemischen werden am Rapid-Köthen-Blatt bildner Papierblätter gebildet und nach der Trocknung (7 min. bei 95°C) der Weissgrad mit einem Gerät, das die Anforderungen von DIN 53145 Teil 1 erfüllt, bestimmt.

Die Festigkeitsprüfung der Papierblätter wird nach Brecht-Imset (Weiterreissarbeit) DIN 53115, die Reisslänge nach DIN 53112 bestimmt.

Tabelle 7:

	ohne (2)	mit (2)
Weissgrad	65,2	66,4
Hellbezugswert	81,1	80,9
Reisslänge [m]	2523	3345
Weiterreissarbeit [mJ/m]	925	942

Patentansprüche

- Verfahren zur Verbesserung von Weissgrad, Helligkeit und Farbort von Faserstoffen oder deren Mischungen durch den Zusatz von Photoaktivatoren.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoaktivator oder eine Mischung aus Photoaktivatoren, die Faserstoffe oder deren Mischungen sowie gegebenenfalls weitere Komponente mit Wasser zu einer wässrigen Suspension vermischt werden.
- 5 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Suspension bei 7,0 bis 11 liegt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man länger als eine halbe Stunde intensiv mischt.
- 10 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man während 1 bis 4 Stunden intensiv mischt.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei 10 bis 90°C intensiv gemischt wird.
- 15 7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei 20 bis 85°C intensiv gemischt wird.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Photoaktivator bei 0,0001 bis 0,1 %, bezogen auf die Menge an eingesetztem Faserstoff, liegt.
- 20 9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Photoaktivator bei 0,0005 bis 0,03 %, bezogen auf die Menge an eingesetztem Faserstoff, liegt.
10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Photoaktivator Farbstoffe, die einen photodynamischen Effekt aufweisen, verwendet werden.
- 25 11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Photoaktivator Eosin, Bengalrosa, Fluorescein, Chlorophyll, Porphyrin-Verbindungen, Methylenblau oder deren Mischungen, verwendet werden.
- 30 12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Photoaktivator wasserlösliche Phthalocyanine verwendet werden.
13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Phthalocyanin-Metallkomplexe des Aluminiums, Zinks, Magnesiums, Calciums, Eisens, Natriums oder Kaliums verwendet werden.
- 35 14. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Phthalocyanin-Metallkomplexe des Mangans verwendet werden.
15. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet werden,
- 40



- 45 worin
MePC das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringsystem,
Y Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium,
50 v eine beliebige Zahl von 1 bis 4,
R Fluor, Chlor, Brom oder Iod,
x eine beliebige Zahl von 0 bis 8
bedeutet.

- 55 16. Verfahren gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet werden,



5

worin

MePC das Manganphthalocyaninringsystem,

Y Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium,

v eine beliebige Zahl von 1 bis 4,

10

R Fluor, Chlor, Brom oder Iod,

x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeutet.

17. Verfahren gemäss Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet werden, worin

15

Y Wasserstoff, Kalium oder Natrium,

v eine Zahl von 2 bis 4,

R Chlor oder Brom,

x eine beliebige Zahl von 0 bis 2

bedeuten.

20

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) verwendet werden, worin MePC das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringsystem und x eine beliebige Zahl von 0,8 bis 2 bedeuten.

25

19. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Faserstoffe Zellstoff, Holzstoff, Altpapier oder deren Gemische verwendet werden.

20. Die gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19 hergestellten Faserstoffe, sowie deren Mischungen.

21. Verwendung der Faserstoffe gemäss Anspruch 20 sowie deren Gemische in der Zellstoffindustrie.

30

22. Verwendung der Faserstoffe gemäss Anspruch 20 sowie deren Gemische bei der Papierherstellung.

23. Die aus den Faserstoffen gemäss dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 19 hergestellten holzhaltigen Papiere.

35

24. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Photoaktivatoren vor, während oder nach einem konventionellen Bleichvorgang zusetzt.

25. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man vor, während oder nach der Zugabe der Photoaktivatoren einen optischen Aufheller zusetzt.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 81 0632

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	DE-A-30 41 682 (COLGATE PALMOLIVE CO.) * das ganze Dokument * ---	1,2, 19-24	D21H21/30 D21C9/10 D06P1/26
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 71-66977S & SU-A-286 495 (PAPER RES INST) * Zusammenfassung * ---	1,2,8,9, 11, 19-22, 24,25	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8951, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 89-376261 & SE-A-8 800 673 (STONE FILTER CO INC) 27. August 1989 * Zusammenfassung * ---	1,2,11, 19-22,24	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8749, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 87-346688 & SU-A-1 305 227 (SIBE CELL CARTON RE) 23. April 1987 * Zusammenfassung * ---	1,2,8,9, 11,19-25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) D21H D21C
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E24, AN 72-63413T & SU-A-326 273 (PERM SECT CELLULOSE PAPER) * Zusammenfassung * ---	1,2,8,9, 11,19-25	
D,X	US-A-3 927 967 (SPEAKMAN) * das ganze Dokument * -----	1,2,11, 12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 1993	Prüfer Songy, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (3.12.92) (P4/C01)