

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 154 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(51) Int Cl.⁶: **D21C 3/00**, D21C 9/10,
C12S 3/00

(21) Anmeldenummer: **95944012.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/04965

(22) Anmeldetag: **15.12.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/18770 (20.06.1996 Gazette 1996/28)

(54) **MEHRKOMPONENTENSYSTEM ZUM VERÄNDERN, ABBAU ODER BLEICHEN VON LIGNIN, LIGNINHALTIGEN MATERIALIEN ODER ÄHNLICHEN STOFFEN SOWIE VERFAHREN ZU SEINER ANWENDUNG**

MULTICOMPONENT SYSTEM FOR MODIFYING, DECOMPOSING OR BLEACHING LIGNIN, LIGNIN-CONTAINING MATERIALS OR SIMILAR SUBSTANCES AND METHOD OF USING THIS SYSTEM

SYSTEME A PLUSIEURS CONSTITUANTS POUR MODIFIER, DEGRADER OU BLANCHIR LA LIGNINE, LES MATIERES CONTENANT DE LA LIGNINE OU ANALOGUES ET PROCEDES D'UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB NL PT SE

(72) Erfinder: **CALL, Hans-Peter**
D-52531 Übach-Palenberg (DE)

(30) Priorität: **16.12.1994 EP 94119981**

(74) Vertreter: **Potten, Holger et al**
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(73) Patentinhaber: **Lignozym GmbH**
D-52499 Baesweiler (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-94/12621 **WO-A-94/29510**

EP 0 745 154 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung.

Als heute hauptsächlich zur Zellstoffherstellung verwendete Verfahren sind das Sulfat- und das Sulfitverfahren zu nennen. Mit beiden Verfahren wird unter Kochung und unter Druck Zellstoff erzeugt. Das Sulfat-Verfahren arbeitet unter Zusatz von NaOH und Na₂S, während im Sulfit-Verfahren Ca(HSO₃)₂ + SO₂ zur Anwendung kommt.

Alle Verfahren haben als Hauptziel die Entfernung des Lignins aus dem verwendeten Pflanzenmaterial, Holz oder Einjahrespflanzen.

Das Lignin, das mit der Cellulose und der Hemicellulose den Hauptbestandteil des Pflanzenmaterials (Stengel oder Stamm) ausmacht, muß entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, nicht vergilbende und mechanisch hochbelastbare Papiere herzustellen.

Die Holzstofferzeugungsverfahren arbeiten mit Steinschleifern (Holzschliff) oder mit Refinern (TMP), die das Holz nach entsprechender Vorbehandlung (chemisch, thermisch oder chemisch-thermisch) durch Mahlen defibrillieren.

Diese Holzstoffe besitzen noch einen Großteil des Lignins. Sie werden v. a. für die Herstellung von Zeitungen, Illustrierten, etc. verwendet.

Seit einigen Jahren werden die Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen für den Ligninabbau erforscht. Der Wirkmechanismus derartiger lignolytischer Systeme ist erst vor wenigen Jahren aufgeklärt worden, als es gelang, durch geeignete Anzuchtbedingungen und Induktorzusätze bei dem Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* zu ausreichenden Enzymmengen zu kommen. Hierbei wurden die bis dahin unbekanntenen Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen entdeckt. Da *Phanerochaete chrysosporium* ein sehr effektiver Ligninabbauer ist, versuchte man dessen Enzyme zu isolieren und in gereinigter Form für den Ligninabbau zu verwenden. Dies gelang jedoch nicht, da sich herausstellte, daß die Enzyme vor allem zu einer Repolymerisation des Lignins und nicht zu dessen Abbau führen.

Ähnliches gilt auch für andere lignolytische Enzymespezies wie Laccasen, die das Lignin mit Hilfe von Sauerstoff anstelle von Wasserstoffperoxid oxidativ abbauen. Es konnte festgestellt werden, daß es in allen Fällen zu ähnlichen Prozessen kommt. Es werden nämlich Radikale gebildet, die wieder selbst miteinander reagieren und somit zur Polymerisation führen.

So gibt es heute nur Verfahren, die mit in-vivo Systemen arbeiten (Pilzsysteme). Hauptschwerpunkte von Optimierungsversuchen sind das sogenannte Biopulping und das Biobleaching.

Unter Biopulping versteht man die Behandlung von Holz hackschnitzeln mit lebenden Pilzsystemen.

Es gibt 2 Arten von Applikationsformen:

1. Vorbehandlung von Hackschnitzeln vor dem Refinern oder Mahlen zum Einsparen von Energie bei der Herstellung von Holzstoffen (z.B. TMP oder Holzschliff).

Ein weiterer Vorteil ist die meist vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stoffes, ein Nachteil die schlechtere Endweiße.

2. Vorbehandlung von Hackschnitzeln (Softwood/Hardwood) vor der Zellstoffkochung (Kraftprozeß, Sulfitprozeß).

Hier ist das Ziel, die Reduzierung von Kochchemikalien, die Verbesserung der Kochkapazität und "extended cooking".

Als Vorteil wird auch eine verbesserte Kappareduzierung nach dem Kochen im Vergleich zu einem Kochen ohne Vorbehandlung erreicht.

Nachteile dieser Verfahren sind eindeutig die langen Behandlungszeiten (mehrere Wochen) und v.a. die nicht gelöste Kontaminierungsgefahr während der Behandlung, wenn man auf die wohl unwirtschaftliche Sterilisation der Hackschnitzel verzichten will.

Das Biobleaching arbeitet ebenfalls mit in-vivo Systemen. Der gekochte Zellstoff (Softwood/Hardwood) wird vor der Bleiche mit Pilz beimpft und für Tage bis Wochen behandelt. Nur nach dieser langen Behandlungszeit zeigt sich eine signifikante Kappzahlerniedrigung und Weißesteigerung, was den Prozeß unwirtschaftlich für eine Implementierung in den gängigen Bleichsequenzen macht.

Eine weitere meist mit immobilisierten Pilzsystemen durchgeführte Applikation ist die Behandlung von Zellstoffabwässern, insbesondere Bleichereiabwässern zu deren Entfärbung und Reduzierung des AOX (Reduzierung von chlorierten Verbindungen im Abwasser, die Chlor- oder Chlordioxid-Bleichstufen verursachen).

Darüberhinaus ist bekannt, Hemicellulasen u.a. Xylanasen, Mannanasen als "Bleichbooster" einzusetzen.

Diese Enzyme sollen hauptsächlich gegen das nach dem Kochprozeß das Restlignin zum Teil überdeckende reprecipitierte Xylan wirken und durch dessen Abbau die Zugänglichkeit des Lignins für die in den nachfolgenden Bleichsequenzen angewendeten Bleichchemikalien (v.a. Chlordioxyd) erhöhen. Die im Labor nachgewiesenen Einsparungen von Bleichchemikalien wurden in großem Maßstab nur bedingt bestätigt, so daß man diesen Enzymtyp allenfalls als Bleichadditiv einstufen kann.

Ein weiterer, in letzter Zeit untersuchter möglicher Einsatz von lignolytischen Enzymen oder Pilzen wurde bei der "Kohleverflüssigung" erkennbar. Vorläufige Untersuchungen zeigen die prinzipielle Möglichkeit, Braun- oder Steinkohle

mit Hilfe von in vivo Behandlung mit z.B. Weißfäulepilzen wie Phanerochaete chrysosporium anzugreifen und zu verflüssigen (Inkubationszeit mehrere Wochen). (Bioengineering 4.92. 8 Jg.)

Die mögliche Struktur von Steinkohle zeigt ein dreidimensionales Netzwerk von polycyclischen, aromatischen Ringsystemen mit einer "gewissen" Ähnlichkeit zu Ligninstrukturen.

Als Cofaktor neben den lignolytischen Enzymen nimmt man Chelatsubstanzen (Siderophoren, wie Ammoniumoxalat) und Biotenside an.

In der Anmeldung PCT/EP87/00635 wird ein System zur Entfernung von Lignin aus lignincellulosehaltigem Material unter gleichzeitiger Bleiche beschrieben, welches mit lignolytischen Enzymen aus Weißfäulepilzen unter Zusatz von Reduktions- und Oxidationsmitteln und phenolischen Verbindungen als Mediatoren arbeitet.

In der DE 4008893C2 werden zusätzlich zu Red/Ox-System "Mimic Substanzen", die das aktive Zentrum (prosthetische Gruppe) von lignolytischen Enzymen simulieren, zugesetzt. So konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden.

In der Anmeldung PCT/EP92/01086 wird als zusätzliche Verbesserung eine Redoxkaskade mit Hilfe von im Oxidationspotential "abgestimmten" phenolischen oder nichtphenolischen Aromaten eingesetzt.

Bei allen drei Verfahren ist die Limitierung für einen großtechnischen Einsatz die Anwendbarkeit bei geringen Stoffdichten (bis maximal 4%) und bei den beiden letzten Anmeldungen die Gefahr des "Ausleachens" von Metallen beim Einsatz der Chelatverbindungen, die v.a. bei nachgeschalteten Peroxidbleichstufen zur Zerstörung des Peroxids führen können.

Aus WO 94/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität von Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert wird.

Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12619 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergent-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Zwar wird in der Beschreibung der Anmeldung auf eine Verwendbarkeit zum Behandeln von Lignin verwiesen, aber eigene Versuche mit den in den Anmeldungen konkret offenbarten Substanzen zeigten, daß sie als Mediatoren zur Steigerung der Bleichwirkung der Peroxidasen beim Behandeln von ligninhaltigen Materialien keine Wirkung zeigten!

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein System zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder Kohle zur Verfügung zu stellen, welches effektiver ist als bekannte Systeme.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Mehrkomponentensystem, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

a. mindestens eine Oxidoreduktase und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi- oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und

d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der aryl-substituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether und/oder Olefine (Alkene) und

e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators

umfaßt.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Comediator.

Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Oxidoreduktase auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Oxidoreduktasen.

Als Oxidoreduktasen können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder $NADP^+$ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

EP 0 745 154 B1

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quione-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD^+ , NADP^+ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3.

In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH-NH₂-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O_2) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken.

Die Akzeptoren sind hier NADP^+ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO_2 -Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO_2 -Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O_2) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD^+ , NADP^+ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O_2) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O_2) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O_2) (1.9.3), NO_2 -Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken.

Die Akzeptoren sind NAD^+ oder NADP^+ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

Als Akzeptoren wirken NAD^+ oder NADP^+ (1.16.1) oder Sauerstoff (O_2) (1.16.3).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2 -Gruppen, die zu -CHOH-oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase) (1.11.1.14).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , NADP^+ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

EP 0 745 154 B1

Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), o-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) insbesondere bevorzugt sind.

Diese Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

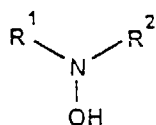
Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpersäure, Metachlorperoxybenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH, OOH, Singulett-Sauerstoff, Superoxid (O_2^-), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxetane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z.B. Caro'sche Säure + Benzotriazol ergibt Hydroxybenzotriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente c) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi- oder N-Dioxi-Funktion enthält und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV oder V, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formel III, IV und V besonders bevorzugt und Verbindungen der Formel IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Hydroxylamine: (offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel I



I

wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können und wobei der Rest R^3 eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkoxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können

und wobei die Reste R^1 und R^2 gemeinsam eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: $(-CHR^4-)_n$, $(-CR^4=CH-)_m$ und wobei R^4 ein Substituent ist der wie R^3 definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

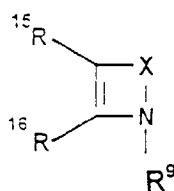
Beispiele:

Hydroxylamine

N,N-Dipropylhydroxylamin
N,N-Diisopropylhydroxylamin

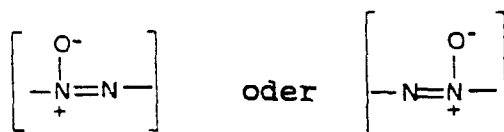
N-Hydroxypyrrolidin
 N-Hydroxypiperidin
 N-Hydroxyhexahydroazepin
 N,N-Dibenzylhydroxylamin
 Phenylhydroxylamin
 3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure
 2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure
 N-Sulfomethylhydroxylamin

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



II

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R⁹ bis R¹², R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁹ bis R¹², R¹⁵ und R¹⁶ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können,

und wobei die Reste R¹⁵ und R¹⁶ eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: (-CR⁵=CR⁶-CR⁷=CR⁸-) oder (-CR⁸=CR⁷-CR⁶=CR⁵-).

Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasser-

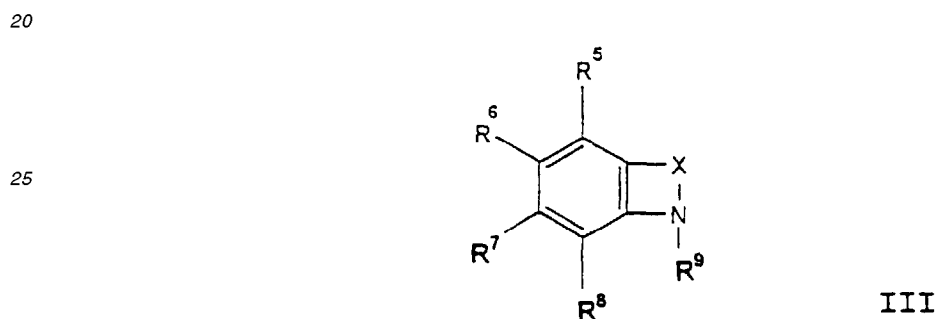
EP 0 745 154 B1

stoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

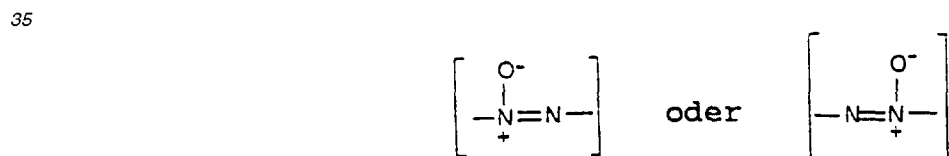
Beispiele:

- 5
1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
10 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol
4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
15 1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:



wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p



und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R⁵ bis R¹² können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können

50 und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁-C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein können und wobei der Rest R¹³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und deren Ester und Salze

55 und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹³ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁴ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alky-

loxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele:

5 **1-Hydroxy-benzimidazole**

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

1-Hydroxybenzimidazol

2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

10 2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

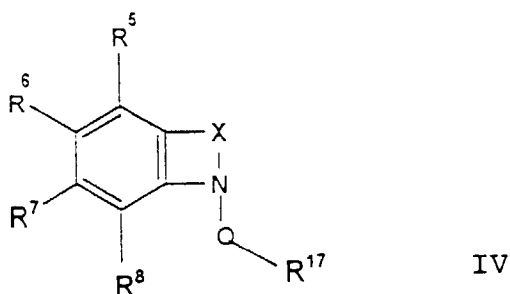
1-Hydroxyindole

2-Phenyl-1-hydroxyindol

15

Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:

20



25

30

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_m, (-CR¹⁰=N-)_m, (-CR¹¹=CR¹²-)_m

35



40

und m gleich 1 oder 2 ist.

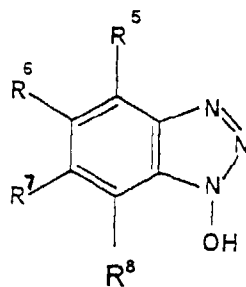
Für die Reste R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ bis R¹² gilt das oben gesagte.

R¹⁷ kann sein: Wasserstoff, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkylcarbonyl, deren C₁-C₁₀-alkyl und C₁-C₁₀-alkylcarbonyl un-

45 substituiert oder mit einem Rest R¹⁸, der wie R³ definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.
 Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)

50

55



V

Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl; aryl.

Beispiele:

1H-Hydroxybenzotriazole

- 1-Hydroxybenzotriazol
- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
- 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl) -4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl) -4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-brom-phenyl) -4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl) -4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
- 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
- 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
- 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol

4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 5 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 10 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 7-chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
 15 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 20 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 25 4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 30 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 35 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
 40 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
 45 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
 50 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol
 6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol
 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 55 6-[(5-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol

EP 0 745 154 B1

5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl) -1-hydroxybenzotriazol
6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-mono-hydrochlorid

3H-Benzotriazol-1-Oxide

- 5
3H-Benzotriazol-1-oxid
- 10
6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
- 15
4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 20
5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
- 25
4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 30
3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
- 35
7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid

2H-Benzotriazol-1-oxide

- 40
2-(4-Acetoxy-phenyl) -2H-benzotriazol-1-oxid
6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 45
6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
- 50
2-(4-Bromphenyl) -4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
- 55
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid

EP 0 745 154 B1

5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 10 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(4-Chlorphenylazo) -3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 15 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl)4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 20 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 25 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 30 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 35 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 40 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 45 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 50 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 55 2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid

2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 10 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxy-, N,N-Dioxy-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:

Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benzotriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.

Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine
 25 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 30 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline
 [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 35 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine
 40 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline
 45 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 50 [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 55 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin

[1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin
 5 [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin
 10 Tetrazolo[1,5-a]pyridine
 Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-a]quinoline
 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-b]pyridazine
 Tetrazolo[1,5-b]cinnoline
 15 Tetrazolo[5,1-a]phthalazine
 Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
 20 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
 Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 25 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

Sonstige:

30 Chinolin-N-oxid
 Isochinolin-N-oxid
 N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin
 β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäure
 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin

35 Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Comediator (d) beispielsweise aliphatische Ether,
 arylsubstituierte Alkohole wie z.B.

2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 40 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 Ethylenglykolmonophenylether
 2 -Hydroxybenzylalkohol
 45 4 -Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 50 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol

55 Olefine (Alkene) z.B.

2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol
 Allylbenzol

3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
 1-Vinylimidazol
 5 Styrol
 Stilben
 Allylphenylether
 Zimtsäurebenzylester
 Zimtsäuremethylester
 10 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
 1,2,4-Trivinylcyclohexan
 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester Squalen
 Benzoinallylether
 15 Cyclohexen
 Dihydropyran
 N-Benzylzimtsäureanilid

mit Vorzug Phenoether wie z.B.

20 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Didethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 25 Homovanillylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 30 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 Veratrol
 35 Anisol

mit Vorzug Carbonylverbindungen wie z.B.

40 4-Aminobenzophenon
 4-Acetylbiphenyl
 Benzophenon
 Benzil
 Benzophenonhydrazon
 3,4-Dimethoxybenzaldehyd
 45 3,4-Dimethoxybenzoesäure
 3,4-Dimethoxybenzophenon
 4-Dimethylaminobenzaldehyd
 4-Acetylbiphenylhydrazon
 Benzophenon-4-carbonsäure
 50 Benzoylacetone
 Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon
 Benzoin
 Benzoinoxim
 N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin
 55 2-Amino-5-chlor-benzophenon
 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd
 4-Methoxybenzaldehyd
 Anthrachinon-2-sulfonsäure

4-Methylaminobenzaldehyd
 Benzaldehyd
 Benzophenon-2-carbonsäure
 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid
 5 (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon
 Benzylphenylessigsäureanilid
 N-Benzylbenzanilid
 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon
 4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon
 10 2-Chlorbenzophenon
 4,4'-Dihydroxybenzophenon
 2,4-Dihydroxybenzophenon
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin
 4-Hydroxybenzophenon
 15 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
 4-Methoxybenzophenon
 3,4-Dihydroxybenzophenon
 p-Anissäure
 p-Anisaldehyd
 20 3,4-Dihydroxybenzaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzoesäure
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure
 4-Hydroxybenzaldehyd
 25 Salicylaldehyd
 Vanillin
 Vanillinsäure

30 Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d.h. während der Reaktion und führt überraschenderweise zu wesentlichen Verbesserung der Kappareduktion oder Verringerung der Mediatordosage.

Die unter d) in Anspruch 1 genannten Zusatzstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,5 mg pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 0,1 mg pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Das freie Amin des jeweiligen Mediators wird vorzugsweise im Verhältnis Mediator/Amin von 100:1 bis 1:1, besonders bevorzugt 20:1 bis 1:1, insbesondere bevorzugt 10:1 bis 2:1 eingesetzt.

Die Wirksamkeit des Mehrkomponentensystems beim Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen ist häufig nochmals gesteigert, wenn neben den genannten Bestandteilen noch
 40 Mg^{2+} Ionen vorhanden sind. Die Mg^{2+} Ionen können beispielsweise als Salz, wie z.B. $MgSO_4$, eingesetzt werden. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,1 - 2 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 0,2 - 0,6 mg/g.

In manchen Fällen läßt sich eine weitere Steigerung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems dadurch erreichen, daß das Mehrkomponentensystem neben den Mg^{2+} Ionen auch Komplexbildner wie
 45 z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylen-phosphonsäure (DTMPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) etc. enthält. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,2 - 5 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 1 - 3 mg.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in einem Verfahren zu Behandeln von Lignin erfolgt beispielsweise dadurch, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis e) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.

Vorzugsweise wird ein Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis 10 bar und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 - 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % durchgeführt.

Ein für den Einsatz von Enzymen bei der Zellstoffbleiche ungewöhnlicher und überraschender Befund ist, daß
 55 beim Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems eine Steigerung der Stoffdichte eine erhebliche Steigerung der Kappareduktion ermöglicht.

Überraschenderweise führte somit eine erhöhte Stoffdichte zu einer besseren Aktivität des Mehrkomponentensystems.

Aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Verfahren bei Stoffdichten von 12 bis 15 %, besonders bevorzugt 14 bis 15 % durchgeführt.

Überraschenderweise zeigte sich ferner, daß eine saure Wäsche (pH 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) oder Q-Stufe (pH-Wert 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) vor der Enzym-Mediatorstufe bei manchen Zellstoffen zu einer erheblichen Kappazalerniedrigung im Vergleich zur Behandlung ohne diese spezielle Vorbehandlung führt. In der Q-Stufe werden als Chelatbildner die zu diesem Zwecke üblichen Substanzen (wie z.B. EDTA, DTPA) eingesetzt. Sie werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 %/to bis 1 %/to besonders bevorzugt 0,1 %/to bis 0,5 %/to eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,1 bis 1000 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 1 bis 40 IU Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 mg bis 100 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 50 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,5 bis 80 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,5 bis 40 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Mittels des erfindungsmäßigen Mehrkomponentensystems konnten beispielsweise bei der Bleiche von Sulfatzellstoffen (Softwood) das völlig überraschende Ergebnis einer Reduzierung der Kappazahl von ca. 30 auf 10 innerhalb von 1 bis 4 Stunden selbst bei einer hohen Konsistenz im Bereich von etwa 15 % erzielt werden, wobei durch Zusatz der Komponenten d) und e) gemäß Anspruch 1 eine erhebliche Verminderung der Konzentration der Komponente c) (Mediator) möglich ist.

Gleichzeitig können Reduktionsmittel zugegeben werden, die zusammen mit den vorhandenen Oxidationsmitteln zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials dienen.

Als Reduktionsmittel können Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thioverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion etc. eingesetzt werden.

Die Reaktion läuft beispielsweise bei Laccase unter Sauerstoffzufuhr oder Sauerstoffüberdruck ab, bei den Peroxidasen (z.B. Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen) mit Wasserstoffperoxid. Dabei können beispielsweise der Sauerstoff auch durch Wasserstoffperoxid + Katalase und Wasserstoffperoxid durch Glucose + GOD oder andere Systeme in situ generiert werden.

Außerdem können dem System Radikalbildner oder Radikalfänger (Abfangen von beispielsweise OH- oder OOH-Radikalen) zugesetzt werden. Diese können das Zusammenspiel innerhalb der Red/Ox- und Radikalmediatoren verbessern.

Der Reaktionslösung können auch weitere Metallsalze zugegeben werden.

Diese sind im Zusammenwirken mit Chelatbildnern als Radikalbildner oder Red/Ox-Zentren wichtig. Die Salze bilden in der Reaktionslösung Kationen. Solche Ionen sind u.a. Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Ti³⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺.

Die in der Lösung vorhandenen Chelate können darüberhinaus als Mimicsubstanzen für die Enzyme, beispielsweise für die Laccasen (Kupferkomplexe) oder für die Lignin- oder Manganperoxidasen (Hämkomplexe) dienen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die die prosthetischen Gruppen von (hier) Oxidoreduktasen simulieren und z.B. Oxidationsreaktionen katalysieren können.

Weiterhin kann dem Reaktionsgemisch NaOCl zugesetzt werden. Diese Verbindung kann im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid Singulett-Sauerstoff bilden.

Schließlich ist es auch möglich, unter Einsatz von Detergentien zu arbeiten. Als solche kommen nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside in Betracht. Die Detergentien können die Penetration der Enzyme und Mediatoren in die Faser verbessern.

Ebenso kann es für die Reaktion förderlich sein, Polysaccharide und/oder Proteine zuzusetzen. Hier sind insbesondere als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine und Albumin zu nennen.

Diese Stoffe dienen hauptsächlich als Schutzkolloide für die Enzyme.

Weitere Proteine, die zugesetzt werden können, sind Proteasen wie Pepsin, Bromelin, Papain usw.. Diese können u.a. dazu dienen, durch den Abbau des im Holz vorhandenen Extensins C, hydroxyprolinreiches Protein, einen besseren Zugang zum Lignin zu erreichen.

Als weitere Schutzkolloide kommen Aminosäuren, Einfachzucker, Oligomierzucker, PEG-Typen der verschiedensten Molekulargewichte, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur bei der Delignifizierung (Bleiche) von Sulfat-, Sulfit-, Organosol-, o.a. Zellstoffen und von Holzstoffen eingesetzt werden, sondern auch bei der Herstellung von Zellstoffen allgemein, sei es aus Holz- oder Einjahrespflanzen, wenn eine Defibrillierung durch die üblichen Kochverfahren (verbunden eventuell mit mechanischen Verfahren oder Druck) d.h. eine sehr schonende Kochung bis zu Kappazahlen, die im Bereich von ca. 50 - 120 Kappa liegen können, gewährleistet ist.

Bei der Bleiche von Zellstoffen wie auch bei der Herstellung von Zellstoffen kann die Behandlung mehrfach wiederholt werden, entweder nach Wäsche und Extraktion des behandelten Stoffes mit NaOH oder ohne diese Zwischenschritte. Dies führt zu noch wesentlich weiter reduzierbaren Kappawerten und zu erheblichen Weißesteigerungen. Ebenso kann vor der Enzym/Mediatorbehandlung eine O₂-Stufe eingesetzt werden oder auch wie bereits erwähnt eine saure Wäsche oder Q-Stufe (Chelatstufe) ausgeführt werden.

Bei der "Verflüssigung" von Kohle (Steinkohle, Braunkohle) wird eine ähnliche Verfahrensführung wie bei der Delignifizierung (Bleiche) von Holz oder Einjahrespflanzenzellstoff eingesetzt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1/2

Beispiel: Enzymatische Bleiche und Sulfatzellstoff.

Beispiel 1:

30 g atro Zellstoff (Softwood O₂ delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 100 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

1) 120 ml Leitungswasser werden mit 150 mg Hydroxybenzotriazol (HBT), 15 mg Benztriazol (BT) und 3 mg Benzophenon (B) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 m H₂SO₄ so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffes und des Enzymes pH 4,5 resultiert. Dazu Werden 4 IU (1 IU = Umsatz von 1 µM Syringaldazin/min/ml Enzym) Laccase von Coriolus versicolor pro g Stoff gegeben. Die Lösung wird auf 200 ml aufgefüllt und der Stoff zugegeben. Es wird für 2 min mit einem Teigknetter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1-10 bar Überdruck für 1-4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30µm) gewaschen und 1 Std. bei 60°C, 8% Stoffdichte und 2% NaOH pro g Stoff extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.

(vgl. Tabelle 1)

(vgl. Tabelle 2)

Änderungen Beispiel/Tabelle 2:

mit 75 mg Hydroxybenzotriazol, 7,5 mg Benztriazol und 0,02 mg Veratrylalkohol.

Beispiele/Tabellen:

Beispiel 1

5 Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood) (O₂ delignifiziert)

Tabelle 1:

	System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Lignin- abbau %
1.)	O-Wert	11	10	9,1
2.)	L+5 mg HBT/g	7,5	5,8	47,3
3.)	L+5 mg HBT/g BT/B	6,9	4,9	54,5
4.)	L+5 mg HBT/g		8,5	22,8
5.)	L+5 mg HBT/g BT/B		6,1	44,6

2.)3.) unter Druck 10 bar

4.)5.) Luft

B = Benzophenon

L = Laccase

Beispiel 2

Enzymatische Bleiche von Sulfatzellstoff (Softwood) (O₂ delignifiziert)

5

Tabelle 2:

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Ligninabbau %
O-Wert	11	10	9,1
L+2,5 mg HBT/g	8,5	7,6	31
L+2,5 mg HBT/g BT/VA	8,1	6,4	42
VA = Veratrylalkohol L = Laccase			

10

15

Patentansprüche

20

1. Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder Kohle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Mehrkomponentensystem,

a. mindestens eine Oxidoreduktase und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

25

c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi- Funktion enthalten, und

30

d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierte Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether oder Olefine (Alkene) und

e. eine geringe Menge mindestens eines freienamins eines jeweils eingesetzten Mediators

35

umfaßt.

2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben den genannten Bestandteilen a) bis e) auch Mg²⁺ Ionen umfaßt.

40

3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidoreduktase mindestens eine Oxidoreduktase der Klassen 1.1.1 - 1.97 eingesetzt wird.

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als Elektronenakzeptor verwenden, eingesetzt werden.

45

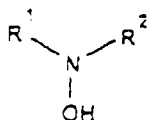
5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2) eingesetzt wird.

50

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate eingesetzt werden.

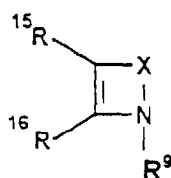
7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel I eingesetzt werden,

55



5
10
15
wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können und wobei der Rest R^3 eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy- und deren Salze und Ester wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy- substituiert sein können und wobei die Reste R^1 und R^2 gemeinsam eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: $(-CHR^4)_n$, $(-CR^4=CH)_m$ und wobei R^4 ein Substituent ist der wie R^3 definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

- 20 **8.** Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden



30
35
Formel II

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10})_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$



40
45 und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G- dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$ oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$;

55 die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl,

EP 0 745 154 B1

phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können

5 und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze

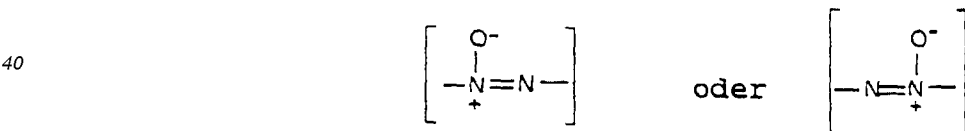
10 und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

15 9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden,



30 Formel III

35 wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p



und p gleich 1 oder 2 ist,

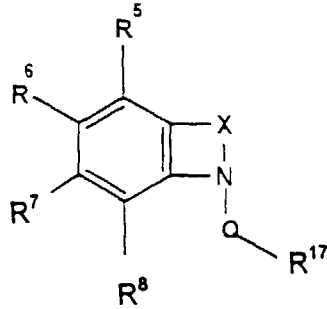
die Reste R⁵ bis R¹² können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und deren amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können

55 und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁-C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein können und wobei der Rest R¹³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester

EP 0 745 154 B1

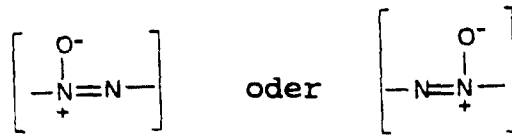
und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen der Restes R¹³ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁴ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden.



Formel IV

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p

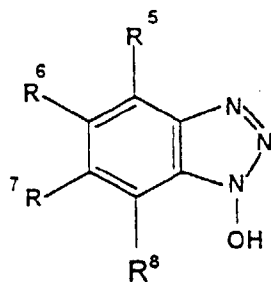


und p gleich 1 oder 2 ist;

für die Reste R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ bis R¹² gilt das oben gesagte;

R¹⁷ kann sein: Wasserstoff, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkylcarbonyl, deren C₁-C₁₀-alkyl und C₁-C₁₀-alkylcarbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R¹⁸, der wie R³ definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach folgender Formel V eingesetzt werden.



(Formel V)

die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl.

12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen eingesetzt werden.

13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo- oder Tetrazoleinheit enthalten, wie z.B.

[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline
 [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]quinoline
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin

[1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin
 Tetrazolo[1,5-a]pyridine
 Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-a]quinoline
 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline
 Tetrazolo[1,5-b]pyridazine
 Tetrazolo[1,5-b]cinnoline
 Tetrazolo[5,1-a]phthalazine
 Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
 Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

5

10

15

20

25

eingesetzt werden.

14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel z.B. Luft, Sauerstoff, Ozon, H₂O₂, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perchlorate, Peracetate, Persulfate, Peroxide, Sauerstoffspezies und Radikale wie OH, OOH Singulett-sauerstoff, Ozon, Superoxid (O₂⁻), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Dioxirane, Dioxetane, Fremy Radikal eingesetzt werden.

30

15. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole sind z.B.

35

2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 Ethylenglykolmonophenylether
 2-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol

40

45

50

sind.

16. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Olefine (Alkene) z.B.

55

2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol

5 Allylbenzol
 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
 1-Vinylimidazol
 Styrol
 Stilben
 Allylphenylether
 10 Zimtsäurebenzylester
 Zimtsäuremethylester
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
 1,2,4-Trivinylcyclohexan
 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
 15 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester
 Squalen
 Benzoinallylether
 Cyclohexen
 Dihydropyran
 20 N-Benzylzimtsäureanilid

sind.

17. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Phenolether z.B.

25 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 30 Homovanillylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 35 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 Veratrol
 40 Anisol

sind.

18. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Carbonylverbindungen z.B. 4-Aminobenzophenon

45 4-Acetylbiphenyl
 Benzophenon
 Benzil
 50 Benzophenonhydrazon
 3,4-Dimethoxybenzaldehyd
 3,4-Dimethoxybenzoesäure
 3,4-Dimethoxybenzophenon
 4-Dimethylaminobenzaldehyd
 55 4-Acetylbiphenylhydrazon
 Benzophenon-4-carbonsäure
 Benzoylacetone
 Bis-(4,4'-dimethylamino) -benzophenon

Benzoin
 Benzoinoxim
 N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin
 2-Amino-5-chlor-benzophenon
 5 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd
 4 -Methoxybenzaldehyd
 Anthrachinon-2-sulfonsäure
 4-Methylaminobenzaldehyd
 10 Benzaldehyd
 Benzophenon-2-carbonsäure
 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid
 (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon
 Benzylphenylelessigsäureanilid
 N-Benzylbenzanilid
 15 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon
 4,4'-Bis- (diacetylamino)-benzophenon
 2-Chlorbenzophenon
 4,4'-Dihydroxybenzophenon
 2,4-Dihydroxybenzophenon
 20 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin
 4-Hydroxybenzophenon
 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
 4-Methoxybenzophenon
 3,4-Dihydroxybenzophenon
 25 p-Anissäure
 p-Anisaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzaldehyd
 3,4-Dihydroxybenzoesäure
 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd
 30 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure
 4-Hydroxybenzaldehyd
 Salicylaldehyd
 Vanillin
 Vanillinsäure sind.

- 35
19. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol eingesetzt wird.
- 40
20. Verfahren zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis e) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wäßrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.
- 45
21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 bis 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % und unter Luft oder Sauerstoff bei Normaldruck oder 1 - 10 bar durchgeführt wird.
22. Verfahren gemäß Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffdichte vorzugsweise 13 - 15 % ist.
- 50
23. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Reaktion eine saure Wäsche oder Q-Stufe eingesetzt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Wäsche bei 60-100°C bei pH 4-5,5 für 30-90 min und 4-20% Stoffdichte durchgeführt wird.
- 55
25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Q-Stufe (mit 0,05 - 1,0 %, vorzugsweise 0,2 - 0,5 % Chelatbildner) bei 60-100°C bei pH 4-5,5 für 30-90 min und 4-20% Stoffdichte durchgeführt wird.

EP 0 745 154 B1

26. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß für die saure Wäsche und die Q-Stufe 1 Std., 90°C, pH 4,5-5 und 10% Stoffdichte eingehalten werden.
- 5 27. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionslösung Hemicellulasen, Cellulasen, Amylasen, Pektinasen oder Lipasen oder ein aus zwei oder mehreren dieser Enzyme bestehendes Gemisch zugesetzt werden.
- 10 28. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetische Gruppen oder Mimicsubstanzen wie Hämgruppen und Hämgruppen enthaltende Verbindungen eingesetzt werden.
- 15 29. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen eingesetzt werden.
- 20 30. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionslösung Reduktionsmittel zugesetzt werden.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thiolverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion eingesetzt werden.
- 25 32. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff durch H_2O_2 + Katalase oder H_2O_2 durch GOD + Glucose in situ generiert wird.
33. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Reduktionslösung kationenbildende Metallsalze zugesetzt werden.
- 30 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß als Kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} , Al^{3+} eingesetzt werden.
- 35 35. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Komplexbildner der Reaktionslösung zugegeben werden.
36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTMPA), Nitrioltriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) oder andere Eisen-, Mangan- oder Kupfer-Komplexoren, z.B. Diethylamin, Hydroxylamin eingesetzt werden.
- 40 37. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß NaOCl eingesetzt wird.
38. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Detergentien eingesetzt werden.
- 45 39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß als Detergentien nicht-ionische, ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside zugesetzt werden.
- 40 40. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine der Reaktionslösung zugesetzt werden.
- 50 41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildetes oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide eingesetzt werden.
42. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß als Proteine Gelatine und/oder Albumin eingesetzt werden.
- 55 43. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusätze Einfachzucker, Oligomierzucker, Aminosäuren, Polyethylenglycole, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane eingesetzt werden.

44. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß dem System Radikalbildner oder Radikalfänger zugesetzt werden.

5 45. Verfahren nach Anspruch 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Delignifizierung oder Bleiche von Zellstoffen zeitlich nach allen bekannten Kochverfahren eingesetzt wird.

46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet daß als Kochverfahren Sulfat-, Sulfit-, Organosol-, ASAM-Verfahren, Enabatch-Verfahren u.a. druchgeführt werden.

10 47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß es nach, zwischen oder vor allen üblichen Bleichstufen und anderen Sequenzen wie Q-Stufe, saurer Wäsche etc. durchgeführt wird.

15 48. Verfahren nach Anspruch 45-47, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in mehreren Stufen durchgeführt wird, wobei zwischen jeder Stufe eine Wäsche oder eine Wäsche und eine Extraktion mit Lauge oder weder Wäsche noch Extraktion stattfindet.

49. Verwendung eines Mehrkomponentensystems gemäß Anspuch 1 zur Kohleverflüßigung.

20 **Claims**

1. Multi-component system for modifying, degrading or bleaching lignin, lignin-containing materials or coal which is characterized in that it comprises, as a multi-component system,

- 25 a. at least one oxidoreductase and
 b. at least one suitable oxidizing agent and
 c. at least one mediator chosen from the group consisting of hydroxylamines, hydroxylamine derivatives, hydroxamic acids, hydroxamic acid derivatives and aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic compounds which contain at least one N-hydroxy, oxime, N-oxy or N,N'-dioxy function and
 30 d. if appropriate at least one comediator from the group consisting of aryl-substituted alcohols, carbonyl compounds, aliphatic ethers, phenolic ethers and/or olefins (alkenes) and
 e. a small amount of at least one free amine of a mediator employed in each case.

35 2. Multi-component system according to Claim 1, characterized in that it also comprises Mg²⁺ ions, in addition to the constituents a) to e) mentioned.

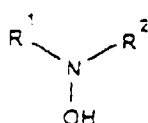
3. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that at least one oxidoreductase of classes 1.1.1 - 1.97 is employed as the oxidoreductase.

40 4. Multi-component system according to Claim 3, characterized in that oxidoreductases which use oxygen, peroxides or quinones as electron acceptor are employed.

45 5. Multi-component system according to Claim 3, characterized in that laccase (1.10.3.2) is employed as the oxidoreductase.

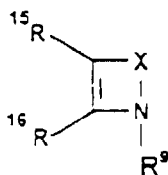
6. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that N-hydroxyl, oxime, N-oxy and N,N'-dioxy compounds and hydroxamic acid derivative are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic compounds.

50 7. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that hydroxylamines of the general formula I



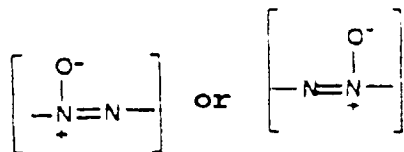
in which, in the general formula I, the substituents R¹ and R², which can be identical or different, independently of one another are one of the following groups: hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl or aryl, the C₁-C₁₂-alkyl, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl or aryl of which can be unsubstituted or furthermore mono- or polysubstituted by the radical R³, and in which the radical R³ can be one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulphono, esters and salts thereof, sulphamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy and salts and esters thereof, in which the amino, carbamoyl and sulphamoyl groups of the radical R³ furthermore can be unsubstituted or mono- or disubstituted by hydroxyl, C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-alkoxy, and in which the radicals R¹ and R² together can form a group -B-, and -B- here is one of the following groups: (-CHR⁴-)_n or (-CR⁴=CH-)_m, and in which R⁴ is a substituent which is defined as R³, and n is an integer from 1 to 6 and m is an integer from 1 to 3, are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds.

8. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that substances of the general formula II



formula II

in which X is one of the following groups: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p



and p is 1 or 2,

in which the radicals R⁹ to R¹², R¹⁵ and R¹⁶ can be identical or different and independently of one another can be one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulphono, esters and salts thereof, sulphamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy and salts and esters thereof, and in which the amino, carbamoyl and sulphamoyl groups of the radicals R⁹ to R¹², R¹⁵ and R¹⁶ furthermore can be unsubstituted or mono- or disubstituted by hydroxyl, C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-alkoxy, and in which the radicals R¹⁵ and R¹⁶ can form a common group -G- and -G- here is one of the following groups: (-CR⁵=CR⁶-CR⁷=CR⁸-) or (-CR⁵=CR⁷-CR⁶=CR⁸-);

the radicals R⁵ to R⁸ can be identical or different and independently of one another are one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, sulphono, esters and salts thereof, sulphamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy and salts and esters thereof, and in which the amino, carbamoyl and sulphamoyl groups of the radicals R⁵ to R⁸ furthermore can be unsubstituted or mono- or disubstituted by hydroxyl, C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-alkoxy,

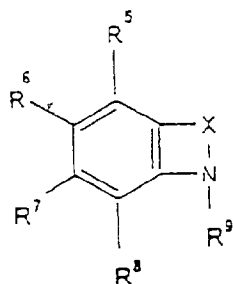
and in which the C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl and aryl groups of the radicals R⁵ to R⁸ can be unsubstituted or furthermore mono- or polysubstituted by the radical R¹⁸, and in which the radical R¹⁸ can be one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, and esters and salts thereof,

and in which the carbamoyl, sulphamoyl and amino groups of the radical R¹⁸ can be unsubstituted or furthermore mono- or disubstituted by the radical R¹⁹, and in which the radical R¹⁹ can be one of the following groups:

EP 0 745 154 B1

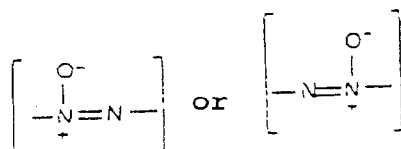
hydrogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl and aryl, are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds.

9. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that compounds of the general formula III



formula III

in which X is one of the following groups: (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p



and p is 1 or 2,

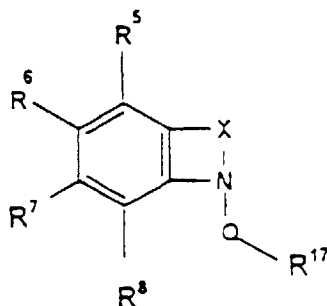
the radicals R⁵ to R¹² can be identical or different and independently of one another are one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulphono, esters and salts thereof, sulphamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy and salts and esters thereof, and the amino, carbamoyl and sulphamoyl groups thereof can furthermore be unsubstituted or mono- or disubstituted by hydroxyl, C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-alkoxy,

and in which the C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl and aryl-C₁-C₆-alkyl groups of the radicals R⁵ to R¹² can be unsubstituted or furthermore mono- or polysubstituted by the radical R¹³, and in which the radical R¹³ can be one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulphono, sulpheno, sulphino and esters

and in which the carbamoyl, sulphamoyl and amino groups of the radical R¹³ can be unsubstituted or furthermore mono- or disubstituted by the radical R¹⁴, and in which the radical R¹⁴ can be one of the following groups: hydrogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl or aryl,

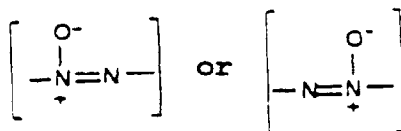
are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds.

10. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that compounds of the general formula IV are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds. [sic]



formula IV

in which X is one of the following groups: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10})_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12-})_p$

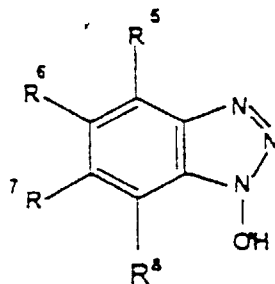


and p is 1 or 2;

the above statements apply to the radicals R^5 to R^8 and R^{10} to R^{12} ;

R^{17} can be: hydrogen, C_1 - C_{10} -alkyl or C_1 - C_{10} -alkylcarbonyl, the C_1 - C_{10} -alkyl and C_1 - C_{10} -alkylcarbonyl of which can be unsubstituted or mono- or polysubstituted by a radical R^{18} , which is defined as R^3 .

11. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that 1-hydroxybenzotriazole and of the [sic] tautomeric benzotriazole 1-oxide and esters or salts thereof according to the following formula V



(formula V)

in which the radicals R^5 to R^8 can be identical or different and independently of one another are one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulphono, esters and salts thereof, sulphamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy and salts and esters thereof, and in which the amino, carbamoyl and sulphamoyl groups of the radicals R^5 to R^8 furthermore can be unsubstituted or mono- or disubstituted by hydroxyl, C_1 - C_3 -alkyl or C_1 - C_3 -alkoxy, and in which the C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl and aryl groups of the radicals R^5 to R^8 can be unsubstituted or furthermore mono- or polysubstituted by the radical R^{18} , and in which the radical R^{18} can be one of the following groups: hydrogen, halogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulphono, sulpheno, sulphino and esters thereof, and in which the carbamoyl, sulphamoyl and amino groups of the radical R^{18} can be unsubstituted or furthermore mono- or disubstituted by the radical R^{19} , and in which the radical R^{19} can be one of

the following groups: hydrogen, hydroxyl, formyl, carboxyl and salts and esters thereof, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl and aryl, are employed as NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds.

- 5 12. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that the NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds employed are those of azoles.
13. Multi-component system according to Claim 6, characterized in that the NO-, NOH- or H-NR-OH-containing compounds employed are those of condensed heterocyclic compounds which contain a triazolo or tetrazolo unit, such as, for example,

15 [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridines
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridines
 [1,2,4]triazolo[4,3-a]quinolines
 [1,2,4]triazolo[4,3-b]isoquinolines
 [1,2,4]triazolo[3,4-a]isoquinolines
 [1,2,4]triazolo[1,5-b]isoquinolines
 [1,2,4]triazolo[5,1-a]isoquinolines
 20 [1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridines
 [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyridines
 [1,2,3]triazolo[4,5-c]pyridines
 [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinolines
 [1,2,3]triazolo[5,1-a]isoquinolines
 [1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazines
 25 [1,2,4]triazolo[1,5-b]pyridazines
 [1,2,4]triazolo[4,5-d]pyridazines
 [1,2,4]triazolo[4,3-b]quinolines
 [1,2,4] triazolo[3,4-a]phthalazines
 [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidines
 30 [1,2,4]triazolo[4,3-c]pyrimidines
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidines
 [1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidines
 [1,2,4]triazolo[4,3-c]quinazolines
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]quinazoline
 35 [1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazoline
 [1,2,4]triazolo[5,1-b]quinazoline
 [1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidines
 [1,2,3]triazolo[1,5-c]pyrimidines
 [1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidines
 40 [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinazolines
 [1,2,3]triazolo[1,5-c]quinazolines
 [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrazines
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrazines
 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrazines [sic]
 45 [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyrazine
 [1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoxalines
 [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinoxalines
 [1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine
 [1,2,4]triazolo[3,4-c] [1,2,4]triazine
 50 [1,2,4]triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine
 [1,2,4]triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine
 [1,2,4]triazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 [1,2,4]triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 [1,2,4]triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 55 [1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine
 [1,2,4]triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine
 tetrazolo[1,5-a]pyridines
 tetrazolo[1,5-b]isoquinolines

tetrazolo[1,5-a]quinolines
 tetrazolo[5,1-a]isoquinolines
 tetrazolo[1,5-b]pyridazines
 tetrazolo[1,5-b]cinnolines
 tetrazolo[5,1-a]phthalazines
 tetrazolo[1,5-a]pyrimidines
 tetrazolo[1,5-c]pyrimidines
 tetrazolo[1,5-a]quinazolines
 tetrazolo[1,5-c]quinazolines
 tetrazolo[1,5-a]pyrazines
 tetrazolo[1,5-a]quinoxalines
 tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazines
 tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines
 tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazines
 tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazines.

14. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that the oxidizing agent employed is, for example, air, oxygen, ozone, H₂O₂, organic peroxides, peracids, such as peracetic acid, performic acid, persulphuric acid, pernitric acid, metachloroperoxybenzoic acid or perchloric acid, perchlorates, peracetates, persulphates, peroxides or oxygen species and free radicals, such as OH, OOH singlet oxygen, ozone, superoxide (O₂⁻), ozonide, the dioxygenyl cation (O₂⁺), dioxiranes, dioxetanes or a Fremy radical.

15. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that compounds of component d) are are [sic] aliphatic ethers or aryl-substituted alcohols, for example

2,3-dimethoxybenzyl alcohol
 3,4-dimethoxybenzyl alcohol
 2,4-dimethoxybenzyl alcohol
 2,6-dimethoxybenzyl alcohol
 homovanillyl alcohol
 ethylene glycol monophenyl ether
 2-hydroxybenzyl alcohol
 4-hydroxybenzyl alcohol
 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol
 2-methoxybenzyl alcohol
 2,5-dimethoxybenzyl alcohol
 3,4-dimethoxybenzylamine
 2,4-dimethoxybenzylamine hydrochloride
 veratryl alcohol
 coniferyl alcohol.

16. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that compounds of component d) are olefins (alkenes), for example

2-allylphenol
 2-allyl-6-methylphenol
 allylbenzene
 3,4-dimethoxypropenylbenzene
 p-methoxystyrene
 1-allylimidazole
 1-vinylimidazole
 styrene
 stilbene
 allyl phenyl ether
 benzyl cinnamate
 methyl cinnamate
 2,4,6-triallyloxy-1,3,5-triazine
 1,2,4-trivinylcyclohexane

4-allyl-1,2-dimethoxybenzene
 vinyl 4-tert-butylbenzoate
 squalene
 benzoin allyl ether
 cyclohexene
 dihydropyran
 N-benzylcinnamamide.

5

17. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that compounds of component d) are phenolic ethers, for example

10

2,3-dimethoxybenzyl alcohol
 3,4-dimethoxybenzyl alcohol
 2,4-dimethoxybenzyl alcohol
 2,6-dimethoxybenzyl alcohol
 homovanillyl alcohol
 4-hydroxybenzyl alcohol
 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol
 2-methoxybenzyl alcohol
 2,5-dimethoxybenzyl alcohol
 3,4-dimethoxybenzylamine
 2,4-dimethoxybenzylamine hydrochloride
 veratryl alcohol
 coniferyl alcohol
 veratrole
 anisole.

15

20

25

18. Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that compounds of component d) are carbonyl compounds, for example 4-aminobenzophenone

30

4-acetylbiphenyl
 benzophenone
 benzil
 benzophenone hydrazone
 3,4-dimethoxybenzaldehyde
 3,4-dimethoxybenzoic acid
 3,4-dimethoxybenzophenone
 4-dimethylaminobenzaldehyde
 4-acetylbiphenylhydrazone
 benzophenone-4-carboxylic acid
 benzoylacetone
 bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenone
 benzoin
 benzoin oxime
 N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine
 2-amino-5-chlorobenzophenone
 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde
 4-methoxybenzaldehyde
 anthraquinone-2-sulphonic acid
 4-methylaminobenzaldehyde
 benzaldehyde
 benzophenone-2-carboxylic acid
 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride
 (S)-(-)-2-(N-benzylpropyl)-aminobenzophenone
 benzylphenylacetanilide
 N-benzylbenzanilide
 4,4'-bis-(dimethylamino)-thiobenzophenone
 4,4'-bis-(diacetylamino)-benzophenone

45

50

55

- 2-chlorobenzophenone
 4,4'-dihydroxybenzophenone
 2,4-dihydroxybenzophenone
 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde hydrazine
 5 4 -hydroxybenzophenone
 2 -hydroxy-4-methoxybenzophenone
 4 -methoxybenzophenone
 3,4-dihydroxybenzophenone
 p-anisic acid
 10 p-anisaldehyde
 3,4-dihydroxybenzaldehyde
 3,4-dihydroxybenzoic acid
 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde
 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenoic [sic] acid
 15 4-hydroxybenzaldehyde
 salicylaldehyde
 vanillin
 vanillic acid.
- 20 **19.** Multi-component system according to Claim 1 or 2, characterized in that benzotriazole is employed as component e) as a free amine in the case of in situ generation or mediation of the reaction in cascade form in the case of hydroxybenzotriazole.
- 25 **20.** Process for modifying, degrading or bleaching lignin, lignin-containing materials or coal, characterized in that the components a) to e) according to Claim 1 selected in each case are mixed with an aqueous suspension of the lignin-containing material simultaneously or in any desired sequence.
- 30 **21.** Process according to Claim 20, characterized in that the reaction is carried out in a pH range from 2 to 11 at a temperature from 20 to 95°C, preferably 40 to 95°C, at a pulp consistency of 0.5 to 40% under air or oxygen under normal pressure or 1 - 10 bar.
- 22.** Process according to Claim 20 and 21, characterized in that the pulp consistency is preferably 13 - 15%.
- 35 **23.** Process according to Claim 20 or 21, characterized in that an acid wash or Q stage is employed before the reaction.
- 24.** Process according to Claim 23, characterized in that the acid wash is carried out at 60-100°C at pH 4-5.5 for 30-90 minutes at a pulp consistency of 4-20%.
- 40 **25.** Process according to Claim 23, characterized in that the Q stage (with 0.05 - 1.0%, preferably 0.2 - 0.5%, of chelating agent) is carried out at 60-100°C at pH 4-5.5 for 30-90 minutes at a pulp consistency of 4-20%.
- 26.** Process according to Claim 23, characterized in that conditions of 1 hour, 90°C, pH 4.5-5 and a pulp consistency of 10% are maintained for the acid wash and the Q stage.
- 45 **27.** Process according to Claim 20 and 21, characterized in that hemicellulases, cellulases, amylases, pectinases or lipases or a mixture comprising two or more of these enzymes are added to the reaction solution.
- 28.** Process according to Claim 20 and 21, characterized in that modified enzymes, enzyme constituents, prosthetic groups or mimic substances, such as haem groups and compounds containing haem groups, are employed.
- 50 **29.** Process according to Claim 20 and 21, characterized in that in addition to these substances, phenolic compounds and/or non-phenolic compounds having one or more benzene nuclei are employed.
- 30.** Process according to Claim 20 and 21, characterized in that a reducing agents are added to the reaction solution.
- 55 **31.** Process according to Claim 30, characterized in that sodium bisulphite, sodium dithionite, ascorbic acid, thiol compounds, mercapto compounds or glutathione are employed as the reducing agent.

EP 0 745 154 B1

32. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that oxygen is generated in situ by H_2O_2 + catalase or H_2O_2 is generated in situ by GOD + glucose.
- 5 33. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that cation-forming metal salts are added to the reduction [sic] solution.
34. Process according to Claim 33, characterized in that Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} or Al^{3+} are employed as cations.
- 10 35. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that complexing agents are additionally added to the reaction solution.
- 15 36. Process according to Claim 35, characterized in that ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), hydroxyethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid (DTMPA), nitrilotriacetic acid (NTA), polyphosphoric acid (PPA) or other iron-, manganese- or copper-complexing agents, for example diethylamine or hydroxylamine, are employed as the complexing agent.
37. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that NaOCl is employed.
- 20 38. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that detergents are additionally employed.
39. Process according to Claim 38, characterized in that nonionic, ionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants are added as detergents.
- 25 40. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that polysaccharides and/or proteins are additionally added to the reaction solution.
- 30 41. Process according to Claim 40, characterized in that glucans, mannans, dextrans, levans, pectins, alginates or plant gums and/or intrinsic polysaccharides formed by the fungi or polysaccharides produced in the mixed culture with yeasts are employed as polysaccharides.
42. Process according to Claim 40, characterized in that gelatin and/or albumin are employed as proteins.
- 35 43. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that simple sugars, oligomeric sugars, amino acids, polyethylene glycols, polyethylene oxides, polyethyleneimines and polydimethylsiloxanes are employed as additives.
44. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that agents which form free radicals or agents which trap free radicals are added to the system.
- 40 45. Process according to Claim 20 and 21, characterized in that it is employed for delignification or bleaching of pulp after all the known cooking processes.
- 45 46. Process according to Claim 45, characterized in that sulphate, sulphite, organosol or ASAM processes or Enabatch processes and the like are carried out as cooking processes.
47. Process according to Claim 46, characterized in that it is carried out after, between or before all customary bleaching stages and other sequences, such as the Q stage, acid washing and the like.
- 50 48. Process according to Claim 45-47, characterized in that the process is carried out in several stages, a washing or a washing and an extraction with alkali or neither washing nor extraction taking place between each stage.
49. Use of a multi-component system according to Claim 1 for liquefaction of coal.

55 Revendications

1. Système à plusieurs composants pour la modification, la décomposition ou la décoloration de la lignine, de matériaux contenant de la lignine ou de charbon, caractérisé en ce que le système à plusieurs composants comprend :

EP 0 745 154 B1

- a. au moins une oxydoréductase, et
b. au moins un agent oxydant approprié, et
c. au moins un médiateur choisi dans le groupe des hydroxylamines, des dérivés d'hydroxylamines, des acides hydroxamiques, des dérivés d'acide hydroxamique, des composés aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques qui contiennent au moins une fonction N-hydroxy, oxime, N-oxy ou N,N'-dioxy, et
d. le cas échéant, au moins un co-médiateur du groupe des alcools substitués par des aryles, des composés carbonylés, des éthers aliphatiques, des éthers phénoliques ou des oléfines (alcènes), et
e. une faible quantité d'au moins une amine libre d'un médiateur respectif utilisé.

2. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend également, outre les composants a) à e) cités, des ions Mg^{2+} .

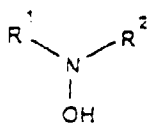
3. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxydoréductase utilisée est au moins une oxydoréductase des classes 1.1.1-1.97.

4. Système à plusieurs composants suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise des oxydoréductases qui utilisent de l'oxygène, des peroxydes ou des quinones comme accepteur d'électrons.

5. Système à plusieurs composants suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxydoréductase utilisée est une laccase (1.10.3.2).

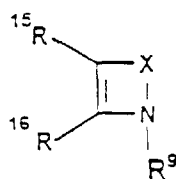
6. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des composés N-hydroxy, oxime, N-oxy et N,N'-dioxy, des dérivés d'acide hydroxamique.

7. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des hydroxylamines de formule générale I :



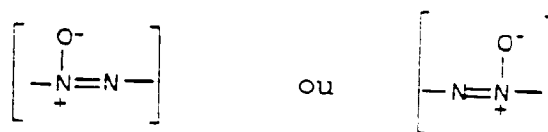
les substituants R^1 et R^2 , qui peuvent être identiques ou différents, représentant indépendamment l'un de l'autre dans la formule générale I, l'un des radicaux suivants : hydrogène, alcoyle en C_1-C_{12} , carbonyl(alcoyle en C_1-C_6), phényle, aryle, dont l'alcoyle en C_1-C_{12} , le carbonyl(alcoyle en C_1-C_6), le phényle, l'aryle peuvent être non substitués ou encore substitués une ou plusieurs fois par le radical R^3 , et le radical R^3 pouvant représenter un des radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C_1-C_{12} , alcoyloxy en C_1-C_6 , carbonyl(alcoyle en C_1-C_6), phényle, sulfono, leurs esters et sels, sulfamoyle, carbamoyle, phospho, phosphono, phosphonoxy et leurs sels et esters, les radicaux amino, carbamoyle et sulfamoyle du radical R^3 pouvant encore être non substitués ou substitués une ou deux fois par un hydroxyle, un alcoyle en C_1-C_3 , un alcoxy en C_1-C_3 , et les radicaux R^1 et R^2 pouvant former ensemble un groupe -B-, -B- représentant dans ce cas un des groupes suivants : $(-CHR^4)_n$, $(-CR^4=CH-)_m$ et R^4 étant un substituant qui est défini comme R^3 et n représentant un nombre entier de 1 à 6 et m représentant un nombre entier de 1 à 3.

8. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des substances de formule générale II :



Formule II

dans laquelle X représente un des groupes suivants : (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p,



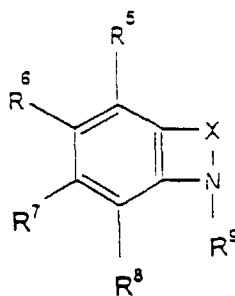
et p est égal à 1 ou 2, les radicaux R⁹ à R¹², R¹⁵ et R¹⁶ pouvant être identiques ou différents et pouvant indépendamment l'un de l'autre représenter les radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, sulfono, leurs esters et sels, sulfamoyle, carbamoyle, phospho, phosphono, phosphonooxy et leurs sels et esters, les radicaux amino, carbamoyle et sulfamoyle des radicaux R⁹ à R¹², R¹⁵ et R¹⁶ - pouvant encore être non substitués ou substitués une ou deux fois par un hydroxyle, un alcoyle en C₁-C₃, un alcoxy en C₁-C₃, et les radicaux R¹⁵ et R¹⁶ pouvant former ensemble un groupe -G-, -G- représentant dans ce cas un des groupes suivants : (-CR⁵=CR⁶-CR⁷=CR⁸-) ou (-CR⁸=CR⁷-CR⁶=CR⁵-);

les radicaux R⁵ à R⁸ pouvant être identiques ou différents et représenter indépendamment l'un de l'autre les radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, sulfono, leurs esters et sels, sulfamoyle, carbamoyle, phospho, phosphono, phosphonooxy et leurs sels et esters, les radicaux amino, carbamoyle et sulfamoyle des radicaux R⁵ à R⁸ pouvant encore être non substitués ou substitués une ou deux fois par un hydroxyle, un alcoyle en C₁-C₃, un alcoxy en C₁-C₃;

et les radicaux alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle des radicaux R⁵ à R⁸ pouvant être non substitués ou encore substitués une ou plusieurs fois par le radical R¹⁸, le radical R¹⁸ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle, et leurs sels et esters, et

les radicaux carbamoyle, sulfamoyle, amino du radical R¹⁸ - pouvant être non substitués ou encore substitués une ou deux fois par le radical R¹⁹, le radical R¹⁹ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle.

9. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des substances de formule générale III :



Formule III

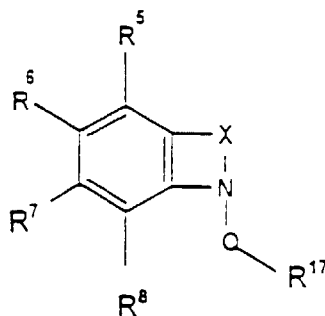
15 dans laquelle X représente un des groupes suivants : (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p,



25 et p est égal à 1 ou 2, les radicaux R⁵ à R¹² pouvant être identiques ou différents et pouvant indépendamment l'un de l'autre représenter les radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle, sulfono, leurs esters et sels, sulfamoyle, carbamoyle, phospho, phosphono, phosphonooxy et leurs sels et esters, leurs radicaux amino, carbamoyle et sulfamoyle pouvant encore être non substitués ou substitués une ou deux fois par un hydroxyle, un alcoyle en C₁-C₃, un alcoxy en C₁-C₃;

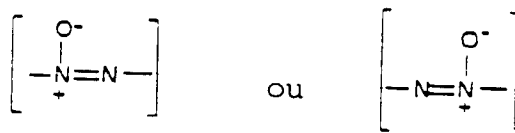
30 et les radicaux alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle, aryl(alcoyle en C₁-C₆) des radicaux R⁵ à R¹² pouvant être non substitués ou encore substitués une ou plusieurs fois par le radical R¹³, le radical R¹³ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle, sulfono, sulféno, sulfino et leurs esters, et les radicaux carbamoyle, sulfamoyle, amino du radical R¹³ pouvant être non substitués ou encore substitués une ou deux fois par le radical R¹⁴, le radical R¹⁴ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle.

- 35
- 40 **10.** Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des substances de formule générale IV :



Formule IV

15 dans laquelle X représente un des groupes suivants : (-N=N-), (-N=CR¹⁰-)_p, (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p,

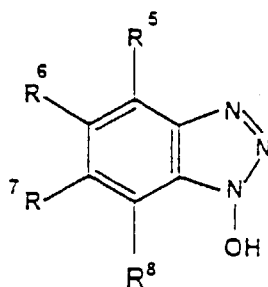


30 et p est égal à 1 ou 2;

les significations données ci-dessus s'appliquant aux radicaux R⁵ à R⁸ et R¹⁰ à R¹²;

et R³ peut être : hydrogène, alcoyle en C₁-C₁₀, (alcoyle en C₁-C₁₀)carbonyle, ces alcoyles en C₁-C₁₀ et (alcoyle en C₁-C₁₀)carbonyles pouvant être non substitués ou substitués une ou plusieurs fois par un radical R¹⁸ qui est défini comme R³.

- 35 11. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont le 1-hydroxybenzotriazole et les tautomères du 1-oxyle du benzotriazole, ainsi que leurs sels et esters, suivant la formule V :



(Formule V)

50 les radicaux R⁵ à R⁸ pouvant être identiques ou différents et représenter indépendamment l'un de l'autre les radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, sulfono, leurs esters et sels, sulfamoyle, carbamoyle, phospho, phosphono, phosphonoxy et leurs sels et esters, les radicaux amino, carbamoyle et sulfamoyle des radicaux R⁵ à R⁸ pouvant encore être non substitués ou substitués une ou deux fois par un hydroxyle, un alcoyle en C₁-C₃, un alcoxy en C₁-C₃, et les radicaux alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyl(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle des radicaux R⁵ à R⁸ pouvant être non substitués ou encore substitués une ou plusieurs

55

fois par le radical R¹⁸, le radical R¹⁸ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, halogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyle (alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle, sulfono, sulfeno, sulfino, et leurs esters, et les radicaux carbamoyle, sulfamoyle, amino du radical R¹⁸ pouvant être non substitués ou encore substitués une ou deux fois par le radical R¹⁹, le radical R¹⁹ pouvant représenter l'un des radicaux suivants : hydrogène, hydroxyle, formyle, carboxyle et leurs sels et esters, amino, nitro, alcoyle en C₁-C₁₂, alcoyloxy en C₁-C₆, carbonyle(alcoyle en C₁-C₆), phényle, aryle.

12. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des composés d'azoles.

13. Système à plusieurs composants suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les composés utilisés qui contiennent un NO, un NOH ou un H-NR-OH sont des composés d'hétérocycles condensés, qui contiennent une unité triazole ou tétrazole, comme par exemple :

la [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-b]isoquinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[3,4-a]isoquinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-b]isoquinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[5,1-a]isoquinoléine;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridine;
 la [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyridine;
 la [1,2,3]triazolo[4,5-c]pyridine;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinoléine;
 la [1,2,3]triazolo[5,1-a]isoquinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-b]pyridazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,5-d]pyridazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-b]quinoléine;
 la [1,2,4]triazolo[3,4-a]phtalazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-c]pyrimidine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-c]quinazoline;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-a]quinazoline;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazoline;
 la [1,2,4]triazolo[5,1-b]quinazoline;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-a]pyrimidine;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-c]pyrimidine;
 la [1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidine;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinazoline;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-c]quinazoline;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrazine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrazine;
 la [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyrazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoxaline;
 la [1,2,3]triazolo[1,5-a]quinoxaline;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-b] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[3,4-c] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-d] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[3,4-f] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-b] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[5,1-c] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-d] [1,2,4]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[4,3-a] [1,3,5]triazine;
 la [1,2,4]triazolo[1,5-a] [1,3,5]triazine;

la tétrazolo[1,5-a]pyridine;
 la tétrazolo[1,5-b]isoquinoléine;
 la tétrazolo[1,5-a]quinoléine;
 la tétrazolo[5,1-a]isoquinoléine;
 5 la tétrazolo[1,5-b]pyridazine;
 la tétrazolo[1,5-b]cinnoline;
 la tétrazolo[5,1-a]phtalazine;
 la tétrazolo[1,5-a]pyrimidine;
 la tétrazolo[1,5-c]pyrimidine;
 10 la tétrazolo[1,5-a]quinazoline;
 la tétrazolo[1,5-c]quinazoline;
 la tétrazolo[1,5-a]pyrazine;
 la tétrazolo[1,5-a]quinoxaline;
 la tétrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine;
 15 la tétrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine;
 la tétrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine;
 la tétrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.

14. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant utilisé est
 20 par exemple l'air, l'oxygène, l'ozone, le H₂O₂, des peroxydes organiques, des peracides comme l'acide peracétique, l'acide performique, l'acide persulfurique, l'acide pernitrique, l'acide métachloroperoxybenzoïque, l'acide perchlorique, les perchlorates, les peracétates, les persulfates, les peroxydes, les espèces et radicaux oxygène comme l'oxygène singulet OH, OOH, l'ozone, le superoxyde (O₂⁻), l'ozonide, le cation dioxygényle (O₂⁺), les dioxiranes, les dioxétanes, le radical de Fremy.

15. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés du composant d) sont des éthers aliphatiques, des alcools substitués par des aryles, par exemple :

30 l'alcool 2,3-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 3,4-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 2,4-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 2,6-diméthoxybenzylique;
 l'alcool homovanillylique;
 l'éther monophénylique de l'éthylèneglycol;
 35 l'alcool 2-hydroxybenzylique;
 l'alcool 4-hydroxybenzylique;
 l'alcool 4-hydroxy-3-méthoxybenzylique;
 l'alcool 2-méthoxybenzylique;
 l'alcool 2,5-diméthoxybenzylique;
 40 la 3,4-diméthoxybenzylamine;
 le chlorhydrate de 2,4-diméthoxybenzylamine;
 l'alcool vératrylique;
 l'alcool coniférylique.

16. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés du composant d) sont des oléfines (alcènes), par exemple :

45 le 2-allylphénol;
 le 2-allyl-6-méthylphénol;
 50 l'allylbenzène;
 le 3,4-diméthoxypropénylbenzène;
 le p-méthoxystyrène;
 le 1-allylimidazole;
 le 1-vinylimidazole;
 55 le styrène;
 le stilbène;
 l'allylphényléther;
 le cinnamate de benzyle;

le cinnamate de méthyle;
 la 2,4,6-triallyloxy-1,3,5-triazine;
 le 1,2,4-trivinylcyclohexane;
 le 4-allyl-1,2-diméthoxybenzène;
 5 le 4-tert-butylbenzoate de vinyle;
 le squalène;
 l'éther allylique de benzoïne;
 le cyclohexène;
 le dihydropyranne;
 10 le N-benzylcinnamanilide.

17. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés du composant d) sont des éthers phénoliques, par exemple :

15 l'alcool 2,3-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 3,4-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 2,4-diméthoxybenzylique;
 l'alcool 2,6-diméthoxybenzylique;
 l'alcool homovanillylique;
 20 l'alcool 4-hydroxybenzylique;
 l'alcool 4-hydroxy-3-méthoxybenzylique;
 l'alcool 2-méthoxybenzylique;
 l'alcool 2,5-diméthoxybenzylique;
 la 3,4-diméthoxybenzylamine;
 25 le chlorhydrate de 2,4-diméthoxybenzylamine;
 l'alcool vératrylique;
 l'alcool coniférylique;
 le vétratrole;
 l'anisole.

30 18. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés du composant d) sont des composés carbonylés, par exemple :

35 la 4-aminobenzophénone;
 le 4-acétylbiphényle;
 la benzophénone;
 le benzile;
 la benzophénonehydrazone;
 le 3,4-diméthoxybenzaldéhyde;
 40 l'acide 3,4-diméthoxybenzoïque;
 la 3,4-diméthoxybenzophénone;
 le 4-diméthylaminobenzaldéhyde;
 la 4-acétylbiphénylhydrazone;
 l'acide benzophénone-4-carboxylique;
 45 la benzoylacétone;
 la bis (4,4'-diméthylamino)benzophénone;
 la benzoïne;
 la benzoïne-oxime;
 la N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine;
 50 la 2-amino-5-chlorobenzophénone;
 la 3-hydroxy-4-méthoxybenzaldéhyde;
 le 4-méthoxybenzaldéhyde;
 l'acide anthraquinone-2-sulfonique;
 le 4-méthylaminobenzaldéhyde;
 55 le benzaldéhyde;
 l'acide benzophénone-2-carboxylique;
 le dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique;
 la (S)-(-)-2-(N-benzylpropyl)aminobenzophénone;

- le benzylphénylacétanilide;
 le N-benzylbenzanilide;
 la 4,4'-bis (diméthylamino)thiobenzophénone;
 la 4,4'-bis (diacétylamino)benzophénone;
 5 la 2-chlorobenzophénone;
 la 4,4'-dihydroxybenzophénone;
 la 2,4-dihydroxybenzophénone;
 la 3,5-diméthoxy-4-hydroxybenzaldéhydehydrazine;
 la 4-hydroxybenzophénone;
 10 la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone;
 la 4-méthoxybenzophénone;
 la 3,4-dihydroxybenzophénone;
 l'acide p-anisique;
 le p-anisaldéhyde;
 15 le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde;
 l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque;
 le 3,5-diméthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde;
 l'acide 3,5-diméthoxy-4-hydroxybenzoïque;
 le 4-hydroxybenzaldéhyde;
 20 le salicyaldéhyde;
 la vanilline;
 l'acide vanillique.
19. Système à plusieurs composants suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant e) utilisé
 25 est le benzotriazole comme amine libre en cas de génération in situ ou, avec l'hydroxybenzotriazole, par l'intermédiaire d'une réaction en forme de cascade.
20. Procédé de modification, de décomposition ou de décoloration de la lignine, de matériaux contenant de la lignine
 30 ou du charbon, caractérisé en ce que l'on mélange les composants respectifs choisis a) à e) suivant la revendication 1, simultanément ou dans n'importe quel ordre, avec une suspension aqueuse du matériau contenant de la lignine.
21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que la réaction est réalisée dans un intervalle de pH de 2
 à 11, à une température de 20 à 95°C, de préférence de 40 à 95°C, et avec une concentration de 0,5 à 40%, et
 35 sous air ou sous oxygène sous une pression normale ou de 1 à 10 bars.
22. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que la concentration est de préférence de 13 à 15%.
23. Procédé suivant la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que l'on utilise avant la réaction un lavage en milieu
 40 acide ou une étape Q.
24. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que le lavage en milieu acide est réalisé entre 60 et 100°C,
 à un pH de 4 à 5,5, durant 30 à 90 minutes et avec une concentration de 4 à 20%.
25. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'étape Q (avec 0,05 à 1,0%, de préférence 0,2 à 0,5%
 45 de chélateur) est réalisée à 60 à 100°C, à un pH de 4 à 5,5, durant 30 à 90 minutes et avec une concentration de 4 à 20%.
26. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'on respecte pour le lavage en milieu acide et pour
 50 l'étape Q 1 heure, 90°C, un pH de 4,5 à 5 et une concentration de 10%.
27. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute à la solution de réaction des héli-
 cellulases, des cellulases, des amylases, des pectinases ou des lipases ou un mélange composé de deux ou
 plusieurs de ces enzymes.
28. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on utilise des enzymes modifiées, des éléments
 55 d'enzymes, des groupes prosthétiques ou des substances imitatrices comme des groupes hème et des composés contenant des groupes hème.

EP 0 745 154 B1

29. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce qu'outre ces substances, on utilise des composés phénoliques et/ou des composés non phénoliques comprenant un ou plusieurs noyaux benzéniques.
- 5 30. Procédé suivant la revendication 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute des agents réducteurs à la solution réactionnelle.
31. Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que l'agent réducteur utilisé est le bisulfite de sodium, le dithionite de sodium, l'acide ascorbique, les composés de thiol, les composés de mercaptan ou le glutathion.
- 10 32. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'oxygène est généré in situ par H_2O_2 + catalase ou en ce que H_2O_2 est généré in situ par GOD + glucose.
33. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute à la solution réductrice des sels métalliques formant des cations.
- 15 34. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les cations utilisés sont Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} , Al^{3+} .
- 20 35. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute un complexant à la solution réactionnelle.
36. Procédé suivant la revendication 35, caractérisé en ce que le complexant utilisé est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), l'acide hydroxyéthylènediaminetriacétique (HEDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaméthylène phosphonique (DTMPA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide polyphosphorique (PPA) ou d'autres complexants du fer, du manganèse ou du cuivre, par exemple la diéthylamine ou l'hydroxylamine.
- 25 37. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on utilise NaOCl.
- 30 38. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on utilise en outre des détergents.
39. Procédé suivant la revendication 38, caractérisé en ce que les détergents utilisés sont des surfactants non ioniques, ioniques, anioniques, cationiques et amphotères.
- 35 40. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre des polysaccharides et/ou des protéines à la solution réactionnelle.
- 40 41. Procédé suivant la revendication 40, caractérisé en ce que les polysaccharides utilisés sont des glucanes, des mannanes, des dextrans, des lavanes, des pectines, des alginates ou des gommes végétales et/ou ceux qui sont formés par des champignons ou les polysaccharides produits en culture mélangée avec des levures.
42. Procédé suivant la revendication 40, caractérisé en ce que les protéines utilisées sont des gélatines et/ou l'albumine.
- 45 43. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on utilise comme additif un sucre simple, un sucre oligomère, des acides aminés, des polyéthylène glycols, des oxydes de polyéthylène, des polyéthylèneamines et des polydiméthylsiloxanes.
- 50 44. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce que l'on ajoute au système un agent formant des radicaux ou un intercepteur de radicaux.
45. Procédé suivant les revendications 20 et 21, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour éliminer la lignine ou pour blanchir les celluloses dans le temps après tout procédé connu de cuisson.
- 55 46. Procédé suivant la revendication 45, caractérisé en ce que le procédé de cuisson réalisé est, entre autres, un procédé au sulfate, au sulfite, à l'organosol, ASAM, un procédé "Enabatch".
47. Procédé suivant la revendication 46, caractérisé en ce qu'il est réalisé après, entre ou avant toutes les étapes de

EP 0 745 154 B1

blanchiment et autres séquences comme l'étape Q, le lavage en milieu acide etc.

48. Procédé suivant les revendications 45-47, caractérisé en ce que le procédé est réalisé en plusieurs étapes, un lavage, ou un lavage et une extraction avec une lessive, ou ni lavage ni extraction, ayant lieu entre chaque étape.

5

49. Utilisation d'un système à plusieurs composants suivant la revendication 1 pour la liquéfaction du charbon.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55