



(11) **EP 2 314 761 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.04.2011 Patentblatt 2011/17

(51) Int Cl.:
D21C 9/10 (2006.01) D06M 13/355 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10177271.3**

(22) Anmeldetag: **17.09.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

(30) Priorität: **13.10.2009 DE 102009045628**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Groß, Wibke
41836, Hückelhoven (DE)**
• **Knübel, Georg
40219, Düsseldorf (DE)**
• **Kroos, Astrid
40789, Monheim (DE)**
• **Nemitz, Ralph
41363, Jüchen (DE)**

(54) **Bleichaktivatoren für Verfahren zum Bleichen von cellulosischen Faserstoffen**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft wässrige Mischungen zur Bleiche von cellulosischen Faserstoffen, wobei die Mischung neben den cellulosischen Faserstoffen (i) mindestens ein Oxidationsmittel und (ii) minde-

stens ein Acylpyridiniumderivat der Formel (I) enthält, sowie Verfahren zur Bleiche von cellulosischen Faserstoffen unter Verwendung dieser Mischungen.

EP 2 314 761 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Bleichen von cellulosischen Faserstoffen enthaltend ein Peroxid und mindestens ein kationisches Acylpyridiniumderivat als Bleichaktivator sowie ein entsprechendes Verfahren zur Bleiche von Cellulose.

[0002] In der Papierherstellung ist Cellulose als qualitativ hochwertige Fasersubstanz die Hauptkomponente eines jeden Papiers. Die wenige Millimeter bis zu einigen Zentimetern langen Cellulosefasern werden technisch als sogenannter Zellstoff hauptsächlich aus Holz gewonnen. Holz besteht zu 40 bis 50 % aus Cellulose. Diese muss im Rahmen eines Holzaufschlussverfahrens von weiteren unerwünschten Holzbestandteilen wie Lignin, Hemicellulosen oder Harzen abgetrennt werden.

[0003] Die Inhaltsstoffe des Holzes sind untereinander chemisch vor allem durch Wasserstoffbrücken verbunden. Diese können durch Kationen oder durch Protonen im sauren Milieu gespalten werden. Je nach Art der verwendeten Chemikalien können verschiedene Holzaufschlussverfahren unterschieden werden:

Bei dem klassischen Schwefelaufschluss werden je nach Verfahren Calciumhydrogensulfid, Natriumsulfid oder starke Säuren verwendet. Durch die Behandlung mit Schwefelverbindungen entstehen Ligninsulfonsäuren sowie Ester zwischen Lignin und schwefliger Säure, die - anders als Lignin selbst - in Wasser löslich sind und somit durch Ausspülen von der Cellulose getrennt werden können.

[0004] Bei den Organosolv-Verfahren ist eine Sulfonierung von Lignin nicht erforderlich. Anstatt der Schwefelverbindungen werden bei diesem Verfahren als Katalysator starke Säuren und zur Abtrennung des Lignins organische Lösungsmittel eingesetzt. Da die Cellulose jedoch selbst gegenüber Säuren und Laugen empfindlich ist, ist die mit den vorstehend beschriebenen Prozessen gewonnene Cellulose von vorneherein bereits in einem gewissen Umfang geschädigt.

[0005] Unabhängig vom Aufschlussverfahren ist die so erhaltene Roh-Cellulose aufgrund von verbliebenen Lignin- und Harzsäureresten noch braun gefärbt. Für qualitativ hochwertiges und weißes Papier ist es notwendig, die Roh-Cellulose zu bleichen und damit das für die braune Farbe verantwortliche Lignin zu entfernen bzw. dessen Chromophore zu zerstören. Eine Cellulosebleiche kann oxidativ durch Chlorkalk, Chlordioxid, Sauerstoff, Ozon oder Wasserstoffperoxid erfolgen.

[0006] Üblicherweise umfasst der Bleichprozess dieser Roh-Cellulose, auch als Pulpe oder Zellstoff bezeichnet, mehrere Prozessstufen, zwischen denen der Zellstoff auf Waschfiltern gewaschen wird. Da im Zellstoff Spuren von Schwermetallen enthalten sind, muss vor der Peroxidbleiche eine Metallentfernung vorgenommen werden, um eine katalytische Zersetzung der zugesetzten Peroxidverbindungen zu verhindern. Dies kann in einer separaten Prozessstufe bei Temperaturen von 50 bis 90 °C im schwach sauren pH-Bereich durch Behandlung mit Komplexbildnern, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Diethylendiaminpentaessigsäure (DTPA) geschehen. Das Bleichen der Cellulose bzw. Pulpe erfolgt in zahlreichen Schritten, wobei im Allgemeinen zwischen Vorbleichen und endgültigen Bleichen unterschieden wird. Im technischen Maßstab wird für die Lignin-Oxidation überwiegend eine Kombination von Chlordioxid- und Sauerstoffbleichverfahren verwendet, wobei pro Tonne Papier 4 bis 40 kg Bleichmittel verbraucht werden. Deren Einsatz führt zu starken Umweltgiften wie chlorierten Phenolen und Dioxinen, weshalb diese Verfahren nicht mehr den ökologischen Anforderungen der zeitgemäßen industriellen Prozesse entsprechen.

[0007] Bei Einsatz von Peroxiden als Bleichmittel werden diese oft im Gemisch mit Alkalilauge und Wasserglas eingesetzt, wobei das Wasserglas der Stabilisierung des Wasserstoffperoxids dient. Die Temperaturen liegen üblicherweise im Bereich von 60 bis 70 °C (H.U. Süß, H. Krüger, K. Schmidt; Papier (Bingen, Germany), (1980), 34(10), 433-438). Findet der Bleichprozess im Autoklaven statt, sind auch Temperaturen von bis zu 120 °C gängig.

[0008] Beim Einsatz von Chlor- und chlorhaltigen Chemikalien ist die Bildung von ökologisch nachteiligen chlororganischen Verbindungen im Abwasser und im gebleichten Zellstoff nicht zu vermeiden. Daher existiert ein zunehmender Bedarf, sämtliche bei der Papierproduktion eingesetzten Faserrohstoffe möglichst vollständig chlorfrei mit Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Chemikalien wie Wasserstoffperoxid zu bleichen.

[0009] Um jedoch annähernd die gleiche Bleichwirkung wie mit chlorhaltigen Mitteln zu erzielen, müssen bei Einsatz der sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel drastischere Bedingungen wie beispielsweise höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten gewählt werden. Hiermit verbunden ist eine größere Schädigung der Cellulosefasern, die in einer Minderung der Reißfestigkeit des anschließend hergestellten Papiers sowie in Ausbeuteverlusten resultiert. Damit besteht nach wie vor ein großer Bedarf an optimierten Verfahren, mittels welcher Cellulosefasern selektiv und schonend von Restligninen befreit und gebleicht werden können.

[0010] Der Einsatz von Katalysatoren und Aktivator zur Steigerung der Wirksamkeit des Wasserstoffperoxids bei der Cellulosebleiche ist dem Fachmann beispielsweise aus der DE 103 17 526 bekannt. Die in diesem Dokument als Aktivator beanspruchten heterozyklischen Stickstoffverbindungen werden gemäß der veröffentlichten Beispiele in einem Temperaturbereich von 90 bis 120 °C eingesetzt. Das Dokument EP-A 0 479 319 betrifft ein Verfahren zur

chlorfreien Endbleiche eines in einer mindestens zweistufigen Bleichsequenz vorgebleichten Zellstoffs. Als Bleichmittel wird dabei eine alkalische Wasserstoffperoxid-Lösung eingesetzt. Das Wasserstoffperoxid wird mittels einer wässrigen Cyanamid-Lösung als Bleichaktivator zur Erreichung höherer Endbleichgrade aktiviert. Auch DE 101 53 409 beansprucht eine Mischung zur Gewinnung eines gebleichten Zellstoffs enthaltend einen Bleichmittel und einen Bleichaktivator ausgewählt aus der Gruppe der quartären N-Alkylammonium-acetonitril Salze. Weitere Bleichaktivatoren sind Dicyanamide gemäß US 5,766,515 oder Glycerinsäureester nach WO 00/77297 sowie bestimmte N-Acyl-Verbindungen oder Benzolsulfonate nach EP 0 456 032 (A1).

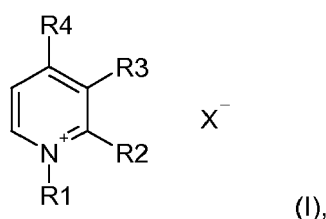
[0011] Trotz Einsatz dieser Bleichaktivatoren ist das Bleichergebnis in den vorgenannten Verfahren nicht vollständig befriedigend oder es müssen unerwünscht hohe Temperaturen angewandt werden, die sich negativ auf die Qualität des Zellstoffs auswirken, und die sich negativ in der Energiebilanz der Papierherstellung auswirken.

[0012] Toxikologisch und ökologisch unbedenkliche Aktivatorssubstanzen, welche die Reaktivität des Wasserstoffperoxids derart steigern, dass eine Durchführung des Bleichprozesses auch bei niedrigeren Temperaturen möglich wird, sind dem Fachmann bislang nicht bekannt. Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Aktivatorsubstanzen bereitzustellen, mittels welcher eine selektive und schonende Cellulosebleiche mit hohen Weißgraden bei niedrigen Temperaturen von maximal 40 °C möglich wird. Durch den Einsatz von ökologisch unbedenklichen Aktivatoren soll die Umweltbelastung minimiert werden.

[0013] Es wurde nun in nicht vorhersehbarer Weise gefunden, dass Roh-Cellulose durch eine Kombination von kationischen Salzen von Acylpyridinium und Wasserstoffperoxid auch bei niedrigen Temperaturen schonend und mit sehr gutem Ergebnis gebleicht werden kann.

[0014] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine wässrige Mischung zur Bleiche von cellulosischen Faserstoffen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Mischung neben den cellulosischen Faserstoffen

- (i) mindestens ein Oxidationsmittel und
- (ii) mindestens ein Acylpyridiniumderivat der Formel (I)



worin

R1 für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine C₂-C₆-Hydroxy-alkylgruppe, eine C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkylgruppe, eine Carboxy-C₂-C₆-alkylgruppe, eine Aryl-C₁-C₆-alkylgruppe, eine Heteroaryl-C₁-C₆-alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,

R2, R3 und R4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, ein Halogenatom oder eine C₁-C₆-Acylgruppe steht, mit der Massgabe, dass zumindest einer der Reste R2, R3 und R4 für eine C₁-C₆-Acylgruppe steht,

und X⁻ für ein Anion steht,

enthält.

[0015] Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten die Inhaltsstoffe in einem wässrigen Träger. Dieser Träger ist im Sinne der Erfindung wässrig oder wässrig-alkoholisch. Unter wässrig-alkoholischen Trägern sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wasserhaltige Zusammensetzungen, enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die wässrigen Mischungen können zusätzlich noch weitere organische Lösungsmittel, wie beispielsweise 4-Methoxybutanol, Ethyldiglykol, 1,2-Propylenglykol, n-Propanol, n-Butanol, n-Butylenglykol, Glycerin, Diethylenglykolmonoethylether, und Diethylenglykolmono-n-butylether, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösungsmittel. Ein wässriger Träger enthält im Sinne der Erfindung mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0016] Die eingesetzten cellulosischen Faserstoffe (auch Roh-Cellulose, Pulpe oder Zellstoff) sind gängige, auf pflanzlichen Rohstoffen basierende Materialien.

[0017] Dieses Cellulosematerial kann auf unterschiedlicher Weise gewonnen werden. Typischerweise wird es direkt aus dem Pflanzenmaterial auf mechanischem Weg (ground wood, thermomechanical pulp), chemischem Weg (Sulfat

Zellstoff (kraft pulp), sulfite pipe oder soda pipe), chemisch-mechanischem Weg (chemical-mechanical pipe) als sogenannte Primärfasern und/oder aus Altpapier (Sekundärfasern) durch mechanisches Zerkleinern und gegebenenfalls vorhergehendes De-Inking (deinked pulp) erhalten und in der erfindungsgemäßen Mischung eingesetzt.

[0018] Die Bleichen von Primär- und Sekundärfasern unterscheiden sich in der Weise, dass bei der Bleiche von ungebleichten Primärfasern diese während der ersten Bleichstufe zunächst mittels Alkali und Sauerstoff weitgehend delignifiziert werden, wogegen es sich bei der Bleiche von recycelten Faserstoffen um ausschließlich den Weißgrad erhöhende Bleichstufen handelt. Die erfindungsgemäße Bleichlösung kann sowohl bei der Bleiche von Primär- als auch von Sekundärfasern Anwendung finden.

[0019] In Abhängigkeit von dem Verfahren, gemäß dem der Zellstoff erhalten wird, sind in den cellulosischen Faserstoffen weitere Substanzen enthalten. Diese weiteren Substanzen sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise Ullmann's Encyclopedia, 6. Edition, 2001 "paper and pulp" entnommen werden.

[0020] Als wesentlichen Bestandteil enthält die erfindungsgemäße Mischung mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel sind alle gängigen Oxidationsmittel denkbar, wobei chlorhaltige Oxidationsmittel aufgrund ihrer problematischen Abfallstoffe bevorzugt zu vermeiden sind. Eingesetzt werden können Wasserstoffperoxid sowie geeignete Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Eisen-, Aluminium- oder Zinksalze von Perboraten, Peroxiden, Persulfaten, Percarbonaten oder organischen Persäuren. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Oxidationsmittel mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxiden und/oder Alkalimetallperboraten. Hierzu zählen Lithiumperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Natriumperborat und Kaliumperborat. Bevorzugt wird Wasserstoffperoxid selbst als wässrige Lösung verwendet. Wasserstoffperoxid kann aber auch in Form einer festen Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxid an anorganische oder organische Verbindungen, wie Natriumpercarbamid, Polyvinylpyrrolidinon- n H_2O_2 (n ist eine positive ganze Zahl größer 0), Harnstoffperoxid und Melaminperoxid, eingesetzt werden. Bevorzugte Oxidationsmittel sind ausgewählt aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid und Natriumperborat, insbesondere aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxid.

[0021] Die Oxidationsmittel sind in der Mischung bevorzugt zu 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,01 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des cellulosischen Fasermaterials, enthalten.

[0022] Die erfindungsgemäße Mischung enthält weiterhin mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I). Beispiele für die als Substituenten der Verbindungen der Formel (I) genannten werden nachfolgend, aber nicht beschränkend genannt: Beispiele für C_1 - C_6 -Alkylreste sind die Gruppen $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$. Beispiele für eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe sind eine Prop-2-enylgruppe (Allylgruppe), eine 2-Methyl-prop-2-enylgruppe, eine But-3-enylgruppe, eine But-2-enylgruppe, eine Pent-4-enylgruppe oder eine Pent-3-enylgruppe, wobei die Prop-2-enylgruppe bevorzugt ist. Beispiele für eine C_2 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe sind $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(OH)CH_3$ und $-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, wobei die Gruppe $-CH_2CH_2OH$ bevorzugt ist. Beispiele für C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkylgruppen sind die Gruppen $-CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$. Beispiele für eine Carboxy- C_1 - C_6 -alkylgruppe sind die Carboxymethylgruppe, die 2-Carboxyethylgruppe oder die 3-Carboxypropylgruppe. Beispiele für Aryl- C_1 - C_6 -alkylgruppen sind die Benzylgruppe und die 2-Phenylethylgruppe. Beispiele für eine Heteroaryl- C_1 - C_6 -alkylgruppe sind die Pyridin-2-ylmethylgruppe, die Pyridin-3-ylmethylgruppe, die Pyridin-4-ylmethylgruppe, die Pyrimidin-2-ylmethylgruppe, die Pyrrol-1-ylmethylgruppe, die Pyrrol-1-ylethylgruppe, die Pyrazol-1-ylmethylgruppe oder die Pyrazol-1-ylethylgruppe. Beispiele für eine Arylgruppe sind die Phenylgruppe, die 1-Naphthylgruppe oder die 2-Naphthylgruppe. Beispiele für eine Heteroarylgruppe sind die Pyridin-2-ylgruppe, die Pyridin-3-ylgruppe, die Pyridin-4-ylgruppe, die Pyrimidin-2-ylgruppe, die Pyrrol-1-ylgruppe, die Pyrrol-2-ylgruppe, die Pyrazol-1-ylgruppe, die Pyrazol-3-ylgruppe oder die Pyrazol-4-ylgruppe. Beispiele einer C_1 - C_6 -Acylgruppe sind Acetyl (1-Oxo-ethyl), 1-Oxo-propyl, 1-Oxo-butyl, 1-Oxo-Pentyl, 1-Oxo-2,2-dimethylpropyl und 1-Oxo-hexyl.

[0023] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen gemäß Formel (I) bevorzugt, bei welchen der Rest R_1 der allgemeinen Struktur (I) für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, für eine C_2 - C_6 -Alkenylgruppe oder für eine C_2 - C_6 -Hydroxyalkylgruppe steht. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Rest R_1 für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl und insbesondere bevorzugt für Methyl, steht.

[0024] Es hat sich herausgestellt, dass die Acylpyridiniumderivate gemäß Formel (I) erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Eigenschaften besitzen, wenn sie die Acyl-Gruppe entweder in 2- oder 4-Position am Pyridin-Ring tragen. Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind weiterhin solche Verbindungen, bei denen entweder der Rest R_2 oder der Rest R_4 für eine C_1 - C_6 -Acylgruppe, bevorzugt für eine Acetylgruppe, steht. Es ist weiterhin bevorzugt, wenn einer der Reste R_2 oder R_4 für eine Acetylgruppe steht, während der andere dieser Reste sowie der Rest R_3 jeweils für Wasserstoff stehen. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Acylpyridiniumderivat gemäß Formel (I) mindestens ein 2-Acetylpyridiniumderivat und/oder 4-Acetylpyridiniumderivat enthält.

[0025] Geeignete Acetylpyridiniumderivate sind dabei die physiologisch verträglichen Salze, die als Kation ein Acetylpyridiniumderivat, ausgewählt aus 4-Acetyl-1-methylpyridinium, 4-Acetyl-1-allylpyridinium, 4-Acetyl-1-(2-hydroxye-

thyl)pyridinium, 2-Acetyl-1-methylpyridinium, 2-Acetyl-1-allylpyridinium und 2-Acetyl-1-(2-hydroxyethyl)pyridinium, enthalten.

[0026] Es ist bevorzugt, wenn das Anion X^- gemäß Formel (I) ausgewählt wird aus Halogenid, insbesondere Chlorid, Bromid und Iodid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, C_1 - C_4 -Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Acetat, Trifluoracetat, Perchlorat, $\frac{1}{2}$ Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat oder Tetrachlorzinkat. Erfindungsgemäß besonders begünstigt ist es, wenn das Anion X^- für Hydrogensulfat, p-Toluolsulfonat, Benzolsulfonat oder Acetat steht.

[0027] Insbesondere sind solche Mischungen erfindungsgemäß bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Acetylpyridiniumderivat gemäß Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-benzolsulfonat, 4-Acetyl-1-methylpyridiniumhydrogensulfat, 4-Acetyl-1-methylpyridiniumacetat, 4-Acetyl-1-allylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Acetyl-1-allylpyridinium-benzolsulfonat, 4-Acetyl-1-allylpyridiniumhydrogensulfat, 4-Acetyl-1-allylpyridiniumacetat, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-benzolsulfonat, 2-Acetyl-1-methylpyridiniumhydrogensulfat, 2-Acetyl-1-methylpyridiniumacetat, 2-Acetyl-1-allylpyridinium-p-toluolsulfonat, 2-Acetyl-1-allylpyridinium-benzolsulfonat, 2-Acetyl-1-allylpyridiniumhydrogensulfat und 2-Acetyl-1-allylpyridiniumacetat.

[0028] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als das Acetylpyridiniumderivat gemäß Formel (I) eine Verbindung, ausgewählt aus 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat und/oder 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, insbesondere 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, enthalten.

[0029] Solche Mischungen haben sich als bevorzugt herausgestellt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie das Acetylpyridiniumderivat der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der anwendungsbereiten Mischung, enthalten.

[0030] Die erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren entfalten ihre Wirkung am besten, wenn sie in einem bestimmten Verhältnis zum Oxidationsmittel eingesetzt werden. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Oxidationsmittel und Acetylpyridiniumderivat der Formel (I) einen Wert von größer als 10, bevorzugt von größer als 15, insbesondere von größer als 25, besitzt.

[0031] Die Bleichprozesse zur Bleiche von cellulosischen Fasermaterial verlaufen am besten bei einem basischen pH-Wert, bevorzugt bei pH-Werten von größer als pH 7, weiter bevorzugt bei pH-Werten von größer als pH 8 und insbesondere bei pH-Werten von pH 9 bis pH 14. Bei den pH-Werten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich um pH-Werte, die bei einer Temperatur von 22°C gemessen wurden.

[0032] Daher ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich mindestens ein Alkalisierungsmittel, welches ausgewählt ist aus anorganischen Alkalisierungsmitteln, enthält. Solche Alkalisierungsmittel sind dem Fachmann wohl bekannt. Geeignet sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Silikate, Oxide und Phosphate von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen. Bevorzugte basische Alkalisierungsmittel werden insbesondere aus ausgewählt aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Magnesiumoxid.

[0033] Je nach Vorbehandlung der cellulosischen Faserstoffe enthält diese Roh-Cellulose weitere Inhaltsstoffe, die für den Bleichvorgang hinderlich sind. So können Schwermetallspuren die Zersetzung von Oxidationsmitteln katalysieren und damit beschleunigen. Es ist daher bevorzugt, der Mischung zur Abtrennung oder Komplexbildung solcher Schwermetalle sogenannte Komplexbildner zuzusetzen. Geeignete Stabilisatoren oder Komplexbildner sind insbesondere sogenannte Chelatkomplexbildner, beispielsweise Polycarbonsäuren, stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamindibereinsteinsäure (EDDS), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Nitrilotriessigsäure (NTA), organische Phosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie Cyclodextrine, Alkalistannate (Natriumstannat), Alkalipyrophosphate (Tetranatriumpyrophosphat, Dinatriumpyrophosphat), Alkaliphosphate (Natriumphosphat), und Phosphorsäure. Erfindungsgemäß bevorzugt enthalten die Mischungen Komplexbildner zu 0,001 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mischung.

[0034] Zur weiteren Steigerung der Aufhelleleistung können der erfindungsgemäßen Mischung zusätzlich mindestens eine gegebenenfalls hydratisierte SiO_2 -Verbindung zugesetzt. Obwohl bereits geringe Mengen der gegebenenfalls hydratisierten SiO_2 -Verbindungen die Bleichleistung erhöhen, kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, die gegebenenfalls hydratisierten SiO_2 -Verbindungen in Mengen von 0,0005 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Mischung, einzusetzen. Die Mengenangaben geben dabei jeweils den Gehalt der SiO_2 -Verbindungen (ohne deren Wasseranteil) in den Mitteln wieder.

[0035] Hinsichtlich der gegebenenfalls hydratisierten SiO_2 -Verbindungen unterliegt die vorliegende Erfindung prinzipiell keinen Beschränkungen. Bevorzugt sind Kieselsäuren, deren Oligomeren und Polymeren sowie deren Salze. Bevorzugte Salze sind die Alkalisalze, insbesondere die Kalium und Natriumsalze. Die Natriumsalze, insbesondere Na-

triummetasilikate, sind ganz besonders bevorzugt.

[0036] Die gegebenenfalls hydratisierten SiO_2 -Verbindungen können in verschiedenen Formen vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die SiO_2 -Verbindungen in Form von Kieselgelen (Silicagel) oder besonders bevorzugt als Wasserglas eingesetzt. Diese SiO_2 -Verbindungen können teilweise in wässriger Lösung vorliegen.

[0037] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Wassergläser, die aus einem Silikat der Formel $(\text{SiO}_2)_n(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{K}_2\text{O})_p$ gebildet werden, wobei n steht für eine positive rationale Zahl und m und p stehen unabhängig voneinander für eine positive rationale Zahl oder für 0, mit den Maßgaben, dass mindestens einer der Parameter m oder p von 0 verschieden ist und das Verhältnis zwischen n und der Summe aus m und p zwischen 2:1 und 4:1 liegt. Neben den durch die Summenformel beschriebenen Komponenten können die Wassergläser in geringen Mengen noch weitere

Zusatzstoffe, wie beispielsweise Phosphate oder Magnesiumsalze, enthalten.

[0038] Zur weiteren Verbesserung der Entfärbungsergebnisse kann es insbesondere bei der Verwendung von Cellulosefasern aus Altpapier oder recycelten Fasern sinnvoll sein, der erfindungsgemäßen Mischung zur Entfernung farbiger Verunreinigungen, wie Druckfarbrückständen, zusätzlich als oberflächenaktive Substanz ein Emulgator bzw. ein Tensid zuzusetzen, wobei oberflächenaktive Substanzen je nach Anwendungsgebiet als Tenside oder als Emulgatoren bezeichnet werden. Besonders geeignete Tenside sind aus anionischen und/oder nichtionischen Tensiden ausgewählt.

[0039] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mischung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass zusätzlich mindestens ein anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthalten ist.

[0040] Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Mischungen alle unter den oxidativen Bedingungen stabilen, anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Bevorzugte anionische Tenside sind lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen), Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und polyethoxylierte Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0041] Als nichtionische Tenside eignen sich insbesondere die Alkylnoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

[0042] Die anionischen und/oder nichtionischen Tenside werden in Gesamtmengen von 0,01 bis 45 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, eingesetzt.

[0043] In Abhängigkeit vom jeweiligen Herstellungsverfahren der eingesetzten Roh-Cellulose können weitere geeignete Substanzen sind beispielsweise Fließhilfen, Verdünnungsmittel oder Puffersubstanzen eingesetzt werden.

[0044] Die Verbindungen der Formel (I) sind nach Kenntnis der Anmelderin zum Einsatz in Bleichverfahren für cellulosische Faserstoffe bislang nicht bekannt.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines Acylpyridiniumderivats der Formel (I) des ersten Erfindungsgegenstands in einem Verfahren zur Bleiche von cellulosischem Fasermaterial.

[0046] Die bevorzugten Ausführungsformen des ersten Erfindungsgegenstands gelten mutatis mutandis für die erfindungsgemäße Verwendung.

[0047] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich ein Verfahren zum Bleichen von cellulosischem Fasermaterial, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine wässrige Mischung, welche cellulosisches Fasermaterial enthält, mit mindestens einem Oxidationsmittel und mit mindestens ein Acylpyridiniumderivat der Formel (I) des ersten Erfindungsgegenstands behandelt wird.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehrstufigen Bleichprozessen sowohl im ersten Bleichschritt oder auch als im letzten, abschließenden Bleichschritt eingesetzt werden, wobei auch ein Entfärbungsschritt (De-Inking), insbesondere unter Einsatz zusätzlicher Tenside, möglich ist.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgreich durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Temperaturen von 20 bis 90°C, bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 50°C durchgeführt wird.

[0050] Auch die Dauer des Verfahrens wird durch den Zusatz eines Acylpyridiniumderivats der Formel (I) positiv beeinflusst. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass sie für einen Zeitraum von 10 min bis 120 h, bevorzugt 60 min bis 96 h, durchgeführt werden können.

[0051] Die bevorzugten Ausführungsformen des ersten Erfindungsgegenstands gelten mutatis mutandis für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0052] Die Effizienz eines Bleichschrittes kann durch die Messung des Weißgrades bestimmt werden. Da der Weißgrad von verschiedenen Faktoren wie Lichtmenge oder Beleuchtungsfarbe abhängig ist, müssen bei Angabe des Weißgrades die Messbedingungen, Gerätefaktoren und Berechnungsmethoden beschrieben werden. Üblicherweise wird der Weißgrad unter Normlicht bestimmt, welches sich vom natürlichen Tageslicht durch einen geringeren Anteil an kurzwelliger UV-Strahlung unterscheidet. Als Qualitätsangabe für Papier gängig ist die Bestimmung des Weißgrades nach ISO 2470 oder die Bestimmung des Weißgrades nach Berger. Auch der $L^*a^*b^*$ -Farbraumes ist als Weißgrad-Maß geeignet.

[0053] Die erfindungsgemäße Bleichmischung sowie das erfindungsgemäße Verfahren bieten dem Anwender zahlreiche Vorteile. Bereits bei niedrigen Temperaturen können durch Einsatz der Aktivatoren hohe Weißgrade erreicht werden, was sich ebenfalls positiv auf die Energiebilanz der für die Herstellung des fertigen Papiers notwendigen Gesamtenergiemenge auswirkt. Durch die niedrigen Temperaturen wird die Cellulosefaser weniger stark geschädigt, die Festigkeit und Faserlänge der Cellulosefasern werden weniger beeinträchtigt und daher hochwertigeres Material für die Weiterverarbeitung erhalten. Schließlich kommt es durch die höhere Umweltverträglichkeit der erfindungsgemäßen Bleichmittel gegenüber chlorhaltigen Bleichmitteln zu geringeren Abwasserbelastungen.

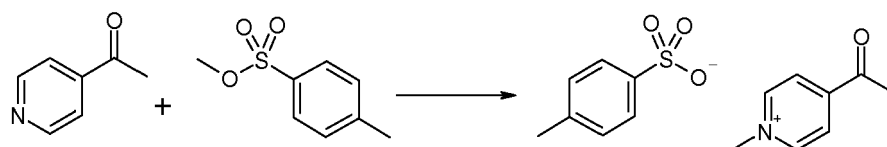
[0054] Die nachfolgenden Beispiele sollen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

1. Synthese von Bleichaktivatoren

1.1. Synthese von 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat (Aktivator A)

[0055]



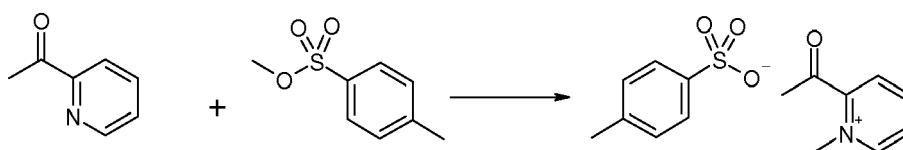
[0056] Es wurden 30,0 g (0,25 mol) 4-Acetylpyridin und 55,8 g (0,30 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester in 500 ml Toluol für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Toluol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 59,9 g (82,5 %).

[0057] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 2,26 (s, 3H); 2,72 (s, 3H); 3,39 (s, 3H); 7,11 (d, 2H); 7,49 (d, 2H); 8,42 (d, 2H); 9,20 (d, 2H).

[0058] $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 20,8; 26,4; 48,1; 124,8; 125,3; 127,7; 138,9; 145,2; 146,5; 148,3; 195,8.

1.2. Synthese von 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat (Aktivator B)

[0059]



[0060] Es wurden 50,0 g (0,41 mol) 2-Acetylpyridin und 80,6 g (0,43 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester in 250 ml Toluol für 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 30 °C wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Toluol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 80,5 g (63,4 %).

[0061] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 2,37 (s, 3H); 2,81 (s, 3H); 4,38 (s, 3H); 7,30 (d, 2H); 7,61 (d, 2H); 8,10 (m, 1H); 8,44 (d, 1H); 8,63 (m, 1H); 8,84 (d, 1H).

[0062] $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 23,1; 28,8; 51,0; 128,2; 128,3; 131,9; 132,0; 132,6; 142,9; 145,2; 150,0; 151,7; 198,8.

2. Bleiche von Roh-Cellulose, hergestellt mittels des Acetosolv-Verfahrens

2.1. Holzaufschluss mittels des Acetosolv Verfahrens

[0063] In einem 2000 ml Kolben wurden 50 g Eichenspäne (Kornbereich 0,75 bis 3,00 mm) in einem Gemisch aus 650 ml Eisessig und 200 ml konzentrierter Salzsäure für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dieses Gemisch färbte sich

EP 2 314 761 A1

schwarz. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit Essigsäure nachgewaschen. Zur Entfernung von Essigsäureresten wurde der Feststoff nochmals in Wasser aufgeschlämmt, wieder filtriert und anschließend getrocknet. Als Produkt des Holzaufschlusses resultierte ein schwarzer, krümeliger Feststoff. (Ausbeute: 48,8 g).

2.2. Bleiche der Roh-Cellulose

[0064] Jeweils 5,0 g der unter 2.1. erhaltenen Roh-Cellulose wurden in 495 ml Wasser dispergiert. Anschließend wurden die Komponenten gemäß Tabelle 1 hinzugefügt. Das Wasserstoffperoxid wurde als 35 %-ige Lösung eingesetzt, angegeben ist die auf reines Wasserstoffperoxid bezogene Menge.

Tabelle 1

Versuch	Natrium-hydroxid	Wasserstoff-peroxid	Aktivator	Mol. Verhältnis [Oxidationsmittel / Aktivator]	L*-Wert
A (nicht erfindungsgemäß)	10g	25 g	-	---	87,6
B (erfindungsgemäß)	10g	25g	A(5g)	45,5	88,9
C (nicht erfindungsgemäß)	10g	10g	-	-	84,9
D (erfindungsgemäß)	10g	10g	A(5g)	18,2	85,8

[0065] Anschließend wurde das Gemisch für 72 Stunden bei 30 °C gerührt. Nach Beendigung des Prozesses wurde die gebleichte Cellulose filtriert und getrocknet.

[0066] Zur Bestimmung des Weißgrades wurde die Cellulose farbmétrisch mit einem Farbmessgerät der Firma Dacolor, Typ Spectraflash 450 vermessen. Der L*-Wert des L*a*b*-Farbraumes wurde als Maß für den Grad der Aufhellung herangezogen und in Relation zu der entsprechend gebleichten Cellulose ohne Aktivatorzusatz betrachtet.

3. Bleiche von ungebleichtem, handelsüblichem Zellstoffpapier

[0067] Es wurden jeweils 5 g handelsüblicher, ungebleichter Lagenzellstoff in 495 ml Wasser gegeben. Dieses Gemisch wurde unter starkem Rühren mit den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten versetzt. Das Wasserstoffperoxid wurde als 35 %-ige Lösung eingesetzt, angegeben ist die auf reines Wasserstoffperoxid bezogene Menge. Anschließend wurde das Gemisch jeweils für 72 Stunden bei 30 °C gerührt. Nach Beendigung des Prozesses wurde die gebleichte Cellulose filtriert und getrocknet.

[0068] Zur Bestimmung des Weißgrades wurde die Cellulose farbmétrisch mit einem Farbmessgerät der Firma Dacolor, Typ Spectraflash 450 vermessen. Der L*-Wert des L*a*b*-Farbraumes wurde als Maß für den Grad der Aufhellung herangezogen und in Relation zu der entsprechend gebleichten Cellulose ohne Aktivatorzusatz betrachtet.

Tabelle 2

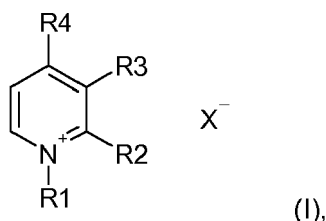
Versuch	Natrium-hydroxid	Wasserstoff-peroxid	Aktivator	Mol. Verhältnis [Oxidationsmittel / Aktivator]	L*-Wert
E (nicht erfindungsgemäß)	10g	25g	---	---	67,7
F (erfindungsgemäß)	10g	25g	A (5 g)	45,5	71,3
G (erfindungsgemäß)	10g	25g	B (5 g)	45,5	73,0

[0069] Aus einem Vergleich der L*-Werte wird ersichtlich, dass die Aufhelleistung durch die Zugabe eines erfindungsgemäßen Aktivators signifikant gesteigert werden konnte.

Patentansprüche

1. Wässrige Mischung zur Bleiche von cellulosischen Faserstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung neben den cellulosischen Faserstoffen

- (i) mindestens ein Oxidationsmittel und
(ii) mindestens ein Acylpyridiniumderivat der Formel (I)



worin

R1 für eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₂-C₆-Alkenylgruppe, eine C₂-C₆-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkylgruppe, eine Carboxy-C₂-C₆-alkylgruppe, eine Aryl-C₁-C₆-alkylgruppe, eine Heteroaryl-C₁-C₆-alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,
R2, R3 und R4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, ein Halogenatom oder eine C₁-C₆-Acylgruppe steht, mit der Massgabe, dass zumindest einer der Reste R2, R3 und R4 für eine C₁-C₆-Acylgruppe steht, und X⁻ für ein Anion steht,

enthält.

2. Mischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung als Acylpyridiniumderivat der Formel (I) mindestens eine Verbindung enthält, bei der entweder R2 oder R4 für eine C₁-C₆-Acylgruppe, bevorzugt für eine Acetylgruppe, steht.
3. Mischung nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Acylpyridiniumderivat der Formel (I) mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Acetyl-1-methylpyridinium-benzolsulfonat, 4-Acetyl-1-methylpyridiniumhydrogensulfat, 4-Acetyl-1-methylpyridiniumacetat, 4-Acetyl-1-allylpyridinium-p-toluolsulfonat, 4-Acetyl-1-allylpyridinium-benzolsulfonat, 4-Acetyl-1-allylpyridiniumhydrogensulfat, 4-Acetyl-1-allylpyridiniumacetat, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, 2-Acetyl-1-methylpyridinium-benzolsulfonat, 2-Acetyl-1-methylpyridiniumhydrogensulfat, 2-Acetyl-1-methylpyridiniumacetat, 2-Acetyl-1-allylpyridinium-p-toluolsulfonat, 2-Acetyl-1-allylpyridinium-benzolsulfonat, 2-Acetyl-1-allylpyridiniumhydrogensulfat und 2-Acetyl-1-allylpyridiniumacetat.
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Acylpyridiniumderivat gemäß Formel (I) 4-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat und/oder 2-Acetyl-1-methylpyridinium-p-toluolsulfonat enthält.
5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie das Acylpyridiniumderivat der Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der anwendungsbereiten Mischung, enthält.
6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung als Oxidationsmittel mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperoxiden und/oder Alkalimetallperboraten, insbesondere ausgewählt aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxid.
7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von Oxidationsmittel und Acylpyridiniumderivat der Formel (I) einen Wert von größer als 10, bevorzugt größer als 15, besitzt.

EP 2 314 761 A1

8. Verwendung eines Acylpyridiniumderivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem Verfahren zur Bleiche von cellulosischen Fasermaterial.
- 5 9. Verfahren zum Bleichen von cellulosischen Fasermaterial, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Mischung, welche cellulosisches Fasermaterial enthält, mit mindestens einem Oxidationsmittel und mit mindestens ein Acylpyridiniumderivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 behandelt wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei Temperaturen von 20 bis 90°C, bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 50°C durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 17 7271

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 00/12667 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 9. März 2000 (2000-03-09) * das ganze Dokument *	1-10	INV. D21C9/10 D06M13/355
A	WO 95/34628 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) * das ganze Dokument *	1-10	
A	EP 1 199 402 A2 (DEGUSSA [DE]) 24. April 2002 (2002-04-24) * das ganze Dokument *	1-10	
A,P	US 2010/126680 A1 (LU CHEN [US] ET AL) 27. Mai 2010 (2010-05-27) * das ganze Dokument *	1-10	
A	US 2002/179262 A1 (NEY BILL [GB] ET AL NEY BILL [GB] ET AL) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) * das ganze Dokument *	1-10	
A	WO 2004/000985 A1 (DEGUSSA [DE]) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) * das ganze Dokument *	1-10	D21C D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 13. Dezember 2010	Prüfer Karlsson, Lennart
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 17 7271

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-12-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0012667 A1	09-03-2000	AT 275187 T	15-09-2004
		AU 765582 B2	25-09-2003
		BR 9913364 A	22-01-2002
		CA 2342820 A1	09-03-2000
		CN 1325435 A	05-12-2001
		CZ 20010771 A3	16-01-2002
		DE 69919879 D1	07-10-2004
		DE 69919879 T2	20-01-2005
		EP 1433840 A1	30-06-2004
		EP 1109884 A1	27-06-2001
		ES 2226429 T3	16-03-2005
		HU 0104295 A2	28-03-2002
		ID 28626 A	21-06-2001
		PL 346569 A1	11-02-2002
		RO 121279 B1	28-02-2007
		TR 200101254 T2	22-10-2001
		US 6242409 B1	05-06-2001
WO 9534628 A1	21-12-1995	AU 2614895 A	05-01-1996
		BR 9507984 A	18-11-1997
		DE 69511410 D1	16-09-1999
		DE 69511410 T2	16-12-1999
		EP 0765381 A1	02-04-1997
		ES 2135068 T3	16-10-1999
		US 5580485 A	03-12-1996
		ZA 9504606 A	05-12-1996
EP 1199402 A2	24-04-2002	BR 0104611 A	04-06-2002
		CA 2359162 A1	17-04-2002
		DE 10051317 A1	18-04-2002
		KR 20020030731 A	25-04-2002
		NO 20015027 A	18-04-2002
		US 2002066542 A1	06-06-2002
		ZA 200108492 A	06-06-2002
US 2010126680 A1	27-05-2010	WO 2010059762 A1	27-05-2010
US 2002179262 A1	05-12-2002	US 2002066541 A1	06-06-2002
WO 2004000985 A1	31-12-2003	AU 2003238173 A1	06-01-2004
		DE 10227775 A1	19-02-2004
		US 2005032661 A1	10-02-2005

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10317526 [0010]
- EP 0479319 A [0010]
- DE 10153409 [0010]
- US 5766515 A [0010]
- WO 0077297 A [0010]
- EP 0456032 A1 [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- H.U. Süss ; H. Krüger ; K. Schmidt. *Papier (Bingen, Germany)*, 1980, vol. 34 (10), 433-438 [0007]
- paper and pulp. Ullmann's Encyclopedia. 2001 [0019]