



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 17 526 A1** 2004.11.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 17 526.1**
 (22) Anmeldetag: **16.04.2003**
 (43) Offenlegungstag: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **D21C 9/10**
D21C 9/16

(71) Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

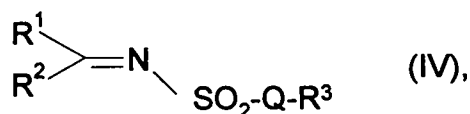
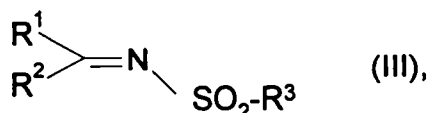
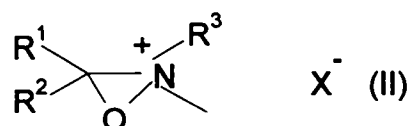
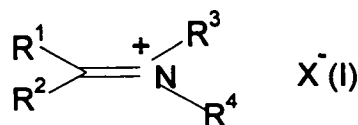
(72) Erfinder:
Jakob, Harald, Dr., 63594 Hasselroth, DE; Kunz, Ulrike, Dr., 63571 Gelnhausen, DE; Süss, Hans Ulrich, Dr., 63594 Hasselroth, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Delignifizieren von ligninhaltigen Faserstoffen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffen unter Einsatz einer Peroxoverbindung und eines Katalysators.

Erfindungsgemäß wird eine Kombination aus einer Quelle für Aktivsauerstoff und einem Katalysator mit einem Iminium- (I), Oxaziridium- (II), Sulfonimin- (III) oder Sulfanimin-(IV)Strukturelement der allgemeinen Formel



verwendet, wobei die Quelle für Aktivsauerstoff in einer Menge entsprechend mindestens 0,5 Gew.-% Aktivsauerstoff und der Katalysator in einer Menge von mindestens 500 ppm, jeweils bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenem Faserstoff (atro), eingesetzt und die Kappzahl um mindestens zwei Einheiten erniedrigt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffen unter Einsatz einer Peroxoverbindung, insbesondere Wasserstoffperoxid, und eines Katalysators.

Stand der Technik

[0002] Als „ligninhaltige Faserstoffe“ werden nachfolgend solche Materialien bezeichnet, welche ligninhaltige Fasern, insbesondere aus Holz oder aus Einjahrespflanzen, enthalten. Derartige Stoffe werden meistens durch den Prozess der Hollstofferzeugung oder der Zellstofferzeugung mechanisch, thermisch und/oder chemisch vorbehandelt, beispielsweise durch einen Zellstoffaufschluss und eine oder mehrere delignifizierende Behandlungsstufen eines die Fasern enthaltenden Pulps.

[0003] Ligninhaltige Fasern aus Holz oder aus Einjahrespflanzen sollen für die meisten Verwendungszwecke möglichst ligninfrei sein, um die geforderten Gebrauchseigenschaften zu erfüllen. Außerdem sollen die Fasern hohe Weißgrade aufweisen, insbesondere größer 90 % ISO. Diese hohen Weißgrade lassen sich erreichen, wenn Lignin weitestgehend aus der Faser und/oder von der Faseroberfläche entfernt worden ist. Mit Elementarchlor und anderen chlorhaltigen Chemikalien können ligninhaltige Faserstoffe effizient und hoch selektiv delignifiziert werden.

[0004] Da beim Einsatz von Chlor und/oder chlorhaltigen Chemikalien, wie z.B. Chlordioxid, die Bildung von AOX („adsorbable organically bound halogen“) im Abwasser und OX („organically bound halogen“) im Zellstoff nicht zu vermeiden ist, werden bei der Zellstoffherstellung vermehrt chlorfreie Mittel, wie z.B. Sauerstoff und sauerstoffhaltige Chemikalien, zur Delignifizierung eingesetzt. Um annähernd die gleiche delignifizierende Wirkung wie mit chlorhaltigen Mitteln zu erzielen, müssen jedoch drastische Bedingungen, wie z.B. höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten, gewählt werden. Nachteilig bei den sauerstoffhaltigen Mitteln zur Delignifizierung ist, dass eine Behandlung hiermit weniger selektiv ist und daher wegen des Abbaus von Polymerketten mit einer größeren Schädigung der Cellulosefasern, wie Minderung der Festigkeit derselben, zu rechnen ist und es zudem zu Ausbeuteverlusten kommen kann. Es besteht daher ein großer Bedarf an verbesserten Verfahren, womit Lignin aus ligninhaltigen Faserstoffen selektiv und schonend mit einem chlorfreien Mittel entfernt werden kann. Zu den chlorfreien Mitteln gehören Peroxoverbindungen, wie Wasserstoffperoxid und dieses in wässriger Phase freisetzende Verbindungen.

[0005] Der in der Papierherstellung eingesetzte Halbstoff, wie Holzstoff und Zellstoff, hat mehrere Stufen zwecks Delignifizierung durchlaufen, wobei der Grad der Delignifizierung auch durch einen erhöhten Weißgrad erkennbar wird. Die Halbstoffbehandlung durchläuft somit oft eine mehrstufige Behandlungssequenz, wobei aber klargestellt werden muss, dass nicht jede Stufe zu einer Weißgraderhöhung führt, sondern diese oft erst das Ergebnis einer Kombination verschiedener Stufen ist. Die zur Delignifizierung eingesetzten Mittel, auch Bleichmittel genannt, zielen also im Gegensatz zur Bleiche von Textilien, wo Schmutz und Flecken gebleicht und vom Substrat entfernt werden, darauf ab, das polymere Ligninsystem oxidativ aufzubrechen, um dann die Bruchstücke aus dem Faserstoff herauslösen zu können.

[0006] Zur Steigerung der Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid sind Aktivatoren und Katalysatoren bekannt, womit sich unselektive Nebenreaktionen unterdrücken lassen, so dass mehr Wasserstoffperoxid für das Entfernen chromophorer Gruppen verfügbar wird. Die Ergebnisse aus dem Bereich der Waschmittel sind jedoch auf die Zellstoff- und Papierindustrie kaum übertragbar, da Textilfasern nicht mit ligninhaltigen Fasern zu vergleichen sind. Dies liegt darin begründet, dass sich die chemische Struktur der Anschmutzungen in Geweben deutlich von der Struktur des zu oxidierenden Lignins im Holz unterscheidet. Zudem befindet sich der Schmutz auf der Textilfaser, während der größte Teil des zu entfernenden Lignins in der Cellulose-Faser (Mittellamelle) eingebettet ist.

[0007] Die WO 97/44520 lehrt ein Verfahren zum Delignifizieren faserförmigen Materials in wässriger Phase unter Verwendung von 0,5 bis 10 Gew.-% einer Peroxoverbindung und 1 bis 1000 ppm, jeweils bezogen auf das trockene (atro) Fasermaterial, eines Mangan- oder Eisenkomplexes der allgemeinen Formel $[L_nMn_mX_p]^zZ_q$, worin L ein makrozyklisches organisches Molekül ist.

[0008] Auch unter Verwendung eines Übergangsmetallkomplexes, insbesondere eines Fe- oder Mn-Chelatkomplexes mit einem makrozyklischen tetradentaten Liganden gemäß WO 99/64156 lassen sich Peroxoverbindungen, wie Wasserstoffperoxid, aktivieren. Einsetzbar ist eine solche Kombination bei der Wasserbehandlung sowie bei der Holzstofferzeugung (Holzpulp).

[0009] Nachteilig an den Katalysatoren gemäß WO 97/44520 und WO 99/64156 ist, dass sie nur aufwendig herstellbar sind. Zudem zeigen sie eine hohe Katalaseaktivität, so dass es bei zu hoher Dosierung zu einer deutlichen Zersetzung der Peroxoverbindung kommen kann. Bereits bei geringfügiger Erhöhung der Katalysatormenge über das Optimum hinaus wird der wässrigen Phase Wasserstoffperoxid durch Zersetzung entzogen. Die Folge sind eine ungenügende Delignifizierung, beziehungsweise erhöhte Kappazahlen, schlechte Weißgrade und ggf. auch eine Schädigung des Fasermaterials. Nachteilig ist ferner, dass die Komplexe unter den üblichen Delignifizierungsbedingungen, nämlich einem pH-Wert um 10 und einer Temperatur um 80 °C, leicht zerfallen, so dass eine portionsweise Dosierung des Katalysators nötig wird, die aber bei der Delignifizierung eines Holzstoffs im technischen Maßstab kaum wirtschaftlich realisierbar ist.

[0010] Es ist auch bekannt, die Wirkung von Wasserstoffperoxid bei der Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffen dadurch zu erhöhen, dass zusätzlich ein Aktivator, meistens handelt es sich um N-Acylverbindungen, wie Tetraacetylethylendiamin (TAED) oder Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), eingesetzt wird, die mit Wasserstoffperoxid unter Bildung der wirksameren Peroxycarbonsäure reagiert. Nachteilig ist, dass der Aktivator in stöchiometrischer Menge zu Wasserstoffperoxid eingesetzt werden muss. Die Umwandlung zur Peroxycarbonsäure ist zudem wenig effektiv, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Daher wird die Wirtschaftlichkeit einer derartigen Stufe bei der Holzstoffherstellung gemindert.

[0011] Eine in der WO 97/39179 gelehrt Aktivierung von Wasserstoffperoxid zwecks Delignifizierung und Bleiche von Lignincellulosefasern beruht darin, dass ein Additiv aus der Reihe der Phenanthroline und/oder Polypyridyle, wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2-Bipyridyl, deren N-Oxide oder Metallkomplexe, eingesetzt werden. Die Einsatzmenge an Additiven liegt im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Lignincellulosefasern (atro).

[0012] Obgleich das in der WO 97/39179 beschriebene Verfahren zu einer deutlichen Steigerung des ISO-Weißgrades und Absenkung der Kappazahl führt, besteht ein Bedarf an weiteren Additiven, welche im Rahmen einer Behandlung von Holz- und Zellstoff mit einer Persauerstoffverbindung zu hohen Weißgraden führen, selbst aber die Persauerstoffverbindung und die Cellulosefaser nicht zersetzen.

[0013] Eine weitere Methode zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen beruht auf der gemeinsamen Anwendung einer Persauerstoffverbindung und einer Iminverbindung bzw. einem Iminderivat.

[0014] So lehren die US-Patentschriften 5,041,232, 5,360,568 und 5,482,515 Bleichverfahren und Bleichzusammensetzungen, umfassend eine Persauerstoffverbindung, ein Tensid und ein Sauerstoffübertragungsmittel der allgemeinen Formel $[R^1R^2C = N^+R^3R^4]X^-$, wobei es sich bei dem Iminiumsalz vorzugsweise um ein 3,4-Dihydroisochinoliniumsalz handelt. Anstelle eines Iminiumsalzes lassen sich gemäß WO 97/41199 auch Sulfanimine der Formel $R^1R^2C = NSO_2XR^3$ und gemäß US 5,041,232 Sulfonimine der Formel $R^1R^2C = NSO_2R^3$ einsetzen. Die Bedeutung der Reste R und des Anions X ist den Dokumenten zu entnehmen. Der Einsatz der Zusammensetzungen richtet sich im wesentlichen auf die Verwendung der Kombinationen in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Flecken-Schmutzentfernung.

[0015] Beiläufig erwähnt wird den im vorigen Absatz genannten Dokumenten zwar auch die Verwendung der Zusammensetzungen zur Bleiche von Holzpulp, jedoch sind diesen Dokumenten keine Details zur Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffen zu entnehmen. Offensichtlich wurde an die Delignifizierung von Faserstoffen nie gedacht. Hinzu kommt, dass die offenbarten Zusammensetzungen ein Tensid enthalten, eine Delignifizierung aber in Abwesenheit eines Tensids durchgeführt wird. In der US 5,482,515 wird z. B. offenbart, dass zur Bleiche eines Substrats bis zu 250 ppm Aktivsauerstoff aus einer Persauerstoffverbindung und bis zu 300 ppm des Iminiumsalzes, bezogen auf das wässrige Medium, eingesetzt werden. Eine derartige Einsatzmenge an Wirkkomponenten führt, wie die Erfinder der vorliegenden Anmeldung feststellten, bei der Behandlung eines ligninhaltigen Faserstoffs in einem wässrigen Brei (Pulp) zwar zu einer sehr geringen Steigerung des Weißgrades, jedoch zu keiner signifikanten Delignifizierung.

[0016] Bleichzusammensetzungen gemäß WO 98/23717 enthalten Wasserstoffperoxid und ein Sauerstofftransfermittel (Iminquat) gemäß der vorgenannten Formel $[R^1R^2C = N^+R^3R^4]X^-$. Als Einsatzgebiete werden Reinigungs- und Desinfektionsmittel zur Oberflächenbehandlung und zum Bleichen fleckiger Substrate, darunter Holz, genannt. Hinweise zur Verwendung derartiger Zusammensetzungen zum Delignifizieren von ligninhaltigen Faserstoffen (Pulp) lassen sich diesem Dokument nicht entnehmen.

[0017] Gemäß WO 96/40855 enthält eine Bleichzusammensetzung zum Bleichen verschmutzter Substrate Wasserstoffperoxid oder eine in Wasser H_2O_2 freisetzende anorganische Verbindung, eine Iminverbindung

der Formel $R^1R^2C = NSO^2R^3$ oder $[R^1R^2C = NR^3R^4]^+X^-$ und zusätzlich einen Übergangsmetallkatalysator. Auch in diesem Dokument findet sich zwar eine Anmerkung, dass mit diesem System Holzhalbstoff gebleicht werden kann, jedoch keine Anregung dieses System zum Delignifizieren eines ligninhaltigen Faserstoffs zu verwenden.

[0018] Schließlich sind aus den Dokumenten US 5,576,282, WO 01/16110 und WO 01/16271 bleichende Waschmittelszusammensetzungen bekannt, welche zwitterionische Iminiumsalze der Formel $R^1R^2C = N^+(R^3)-T-(Z)^-$ sowie deren Oxaziridiniumsalze als Aktivatoren für eine Persauerstoffverbindung enthalten. Die Verwendung der offenbarten Zusammensetzungen, welche zusätzlich auch einen Übergangsmetallkomplex, insbesondere einen Mn- und Co-Komplex, enthalten können, in Verfahren zum Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffmaterialien wird weder offenbart noch nahegelegt.

Aufgabenstellung

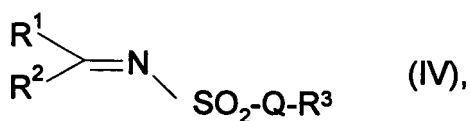
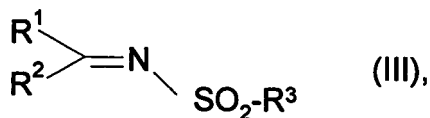
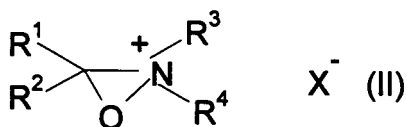
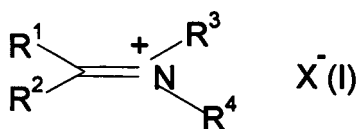
[0019] Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur signifikanten Delignifizierung von ligninhaltigen Faserstoffen unter Verwendung einer Persauerstoffverbindung und einer aktivierenden Komponente aufzuzeigen.

[0020] Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte das Verfahren zu einer Absenkung der Kappazahl – die Kappazahl ist ein Maß für den Ligningehalt und wird manganometrisch nach Zellcheming-Vorschrift Merkblatt IV/37/80 bestimmt (entspricht DIN 54357 (1978) – von einem Ausgangswert von mindestens 5, insbesondere größer 10 und besonders bevorzugt größer 15 um mindestens zwei Einheiten führen, wobei die Faserqualität im wesentlichen nicht nachteilig beeinflusst werden sollte.

[0021] Durch die Absenkung der Kappazahl sollten nachfolgend Bleichstufen unter mildereren Bedingungen und/oder unter vermindertem Chemikalieneinsatz durchgeführt werden können.

[0022] Es wurde gefunden, dass der Ligningehalt von ligninhaltigen Faserstoffen durch Behandlung derselben in einem alkalisch eingestellten Pulp bei niedriger, insbesondere aber hoher Konsistenz, unter Einsatz einer Persauerstoffverbindung in überraschender Weise wesentlich stärker abgesenkt werden kann, wenn die Behandlung in Gegenwart einer ausreichend hohen Menge der Persauerstoffverbindung zusätzlich in Gegenwart einer Verbindung, nachfolgend als „Katalysator“ bezeichnet, durchgeführt wird, welche ein Strukturelement auf der Basis eines Imins bzw. Iminderivats, wie eines Iminiumsalzes, eines Oxaziridiniumsalzes, eines Sulfonimins oder Sulfanimins, aufweist. Die Steigerung der Kappazahl-Absenkung hängt zwar von der Art des Pulps, des Ausgangswertes der Kappazahl und den Bedingungen der Behandlung ab (Einsatzmenge, pH, Zeit, Temperatur), jedoch führt das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber einer entsprechenden Behandlung in Abwesenheit des Katalysators und/oder niedrigeren Menge Persauerstoffverbindung zu einer Steigerung um > 2 Kappaeinheiten.

[0023] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Delignifizieren von ligninhaltigen Faserstoffen, umfassend Kontaktieren des Faserstoffs, der vor dem Kontaktieren eine Kappazahl von mindestens 5 aufweist, in wässriger Phase mit einem Delignifizierungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Delignifizierungsmittel eine Kombination aus einer Quelle für Aktivsauerstoff und einem Katalysator mit einem Iminium-(I), Oxaziridinium-(II), Sulfonimin-(III) oder Sulfanimin-(IV) Strukturelement der allgemeinen Formeln



verwendet, wobei die Quelle für Aktivsauerstoff in einer Menge entsprechend mindestens 0,5 Gew.-% Aktivsauerstoff und der Katalysator in einer Menge von mindestens 500 ppm, jeweils bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenem (atro) Faserstoff eingesetzt und die Kappzahl um mindestens 2 Einheiten erniedrigt wird, worin in den Formeln (I) bis (IV) bedeuten:

R^1 und R^4 H oder ein substituierter oder unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkaryl, Cycloalkyl;

R^2 H oder ein substituierter oder unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Acyl, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkaryl, Cycloalkyl, oder ein Rest aus der Reihe, Cyano, Nitro, F, Cl, Br, (C_1-C_{20}) -Alkoxy, COOH und $COO(C_1-C_{20})$ alkyl, wobei;

R^2 in (I) und (II) auch ein Rest $-CR^1=NR^3R^4$, in (III) ein Rest $-CR^1=N-SO_2-R^3$ und in (IV) der Rest $-CR^1=N-SO_2-Q-R^3$ sein kann;

R^3 ein substituierter oder unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Aralkyl, Alkaryl oder ein Rest aus der Reihe Halo, Cyano und Nitro, und wobei

R^1 mit R^2 und R^2 mit R^3 ein mono- oder polyzyklisches cycloaliphatisches, aromatisches oder heterozyklisches Ringsystem bilden kann;

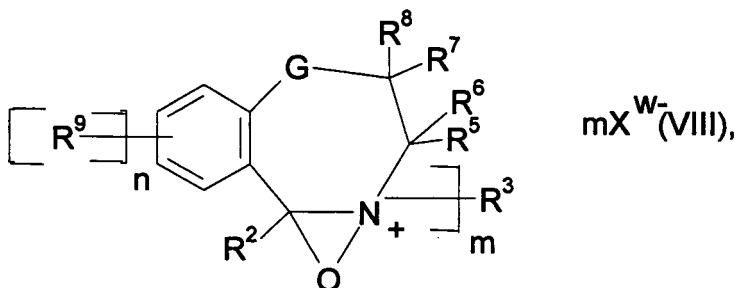
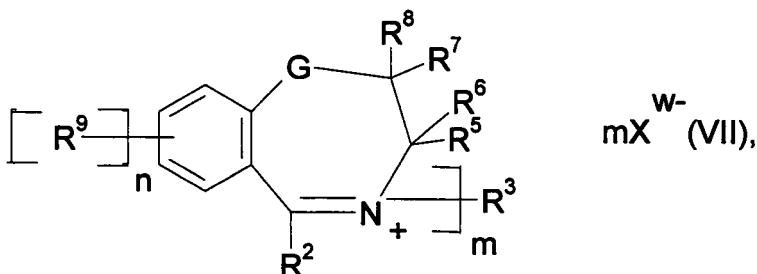
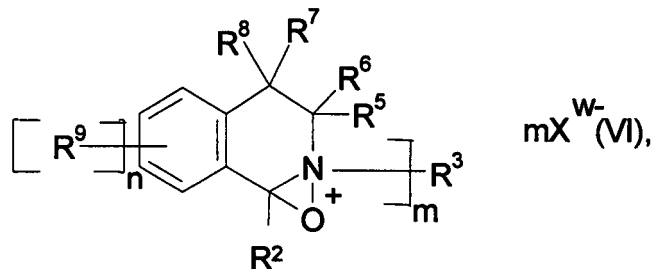
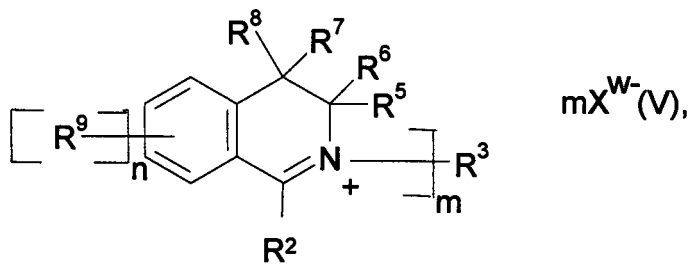
Q ein Brückenglied aus der Reihe -O- und -NR¹-

X⁻ ein unter oxidierenden Bedingungen stabiles Anion oder eine an R³ gebundene anionische Gruppe Z⁻.

[0024] Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen.

[0025] Die zu verwendenden Katalysatoren mit den Strukturelementen gemäß Hauptanspruch sowie bevorzugte Katalysatoren gemäß den Unteransprüchen sind an sich bekannt – siehe US 5,482,515, WO 96/40855, US 5,576,282, US 5,041,232, US 5,360,568, WO 97/41199. Die in diesen Dokumenten offenbarten Mittel richten sich entweder ausschließlich auf die Bleiche beschmutzter Substrate oder sie enthalten neben einer Peroxoverbindung und einem Katalysator ein Tensid. Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Delignifizierung wird demgegenüber weder ein beschmutztes Substrat behandelt, noch wird ein Tensid eingesetzt.

[0026] Bevorzugt zu verwendende Katalysatoren weisen die allgemeinen Formeln (V) bis (VIII) auf:



[0027] Hierin bedeuten:

m die Zahl 1 oder 2;

n eine ganze Zahl von 0 bis 4;

G ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -N(R¹⁰)- und -C(R¹¹R¹²)-;

R² Bedeutung gemäß Anspruch 1;

R³ bei m = 1: H oder ein Rest aus der Reihe gesättigtes oder ungesättigtes, lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkanoyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl, Heteroaryl, wobei R³ bis zu 18 C-Atome und einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Alkoxy, -CN, -COOAlkyl, -SO₂Alkyl, -F, -Cl, -Br, -J, -OH und -NO₂ aufweisen kann, oder ein Rest der Struktur -T-Z-,
worin

T für eine unsubstituierte oder substituierte Phenylengruppe eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 16 C-Atomen in der längsten Kette, wobei ein oder mehrere innenständige C-Atome, welche vom Iminium- oder Oxaziridiniumstickstoff und voneinander mindestens 2 C-Atome entfernt sind, durch ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -C(O)O- und -C(O)NR¹³ ersetzt sein können, und -Z⁻ für eine anionische Gruppe aus der Reihe -CO₂⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -P(O)(OH)O⁻, OP(O)(OH)O⁻, -SO₂²⁻, und -OSO₂⁻ steht;

R³ bei m = 2: eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 16 C-Atomen in der längsten Kette, wobei ein oder mehrere innenständige, mindestens zwei C-Atome von jedem Iminiumstickstoff entfernte C-Atome durch eine Etherbrücke ersetzt sein können, oder eine unsubstituierte oder

substituierte Phenylengruppe;

R^5 bis R^9 und R^{10} bis R^{13} substituierte oder unsubstituierte Reste, welche gleich oder verschieden sein können, ausgewählt aus der Reihe H, lineares oder verzweigtes (C_1 - C_{12})-Alkyl, (C_1 - C_{12})-Alkoxy, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, carbo- oder heterozyklischer Ring, und wobei zwei Reste aus der Reihe R^5 bis R^8 sowie R^{10} bis R^{12} an benachbarten Ringatomen des Iminiumrings oder Oxaziridinrings gemeinsam mit diesen Ringatomen einen 5- bis 7-gliedrigen Ring und geminale Reste aus der Reihe R^5 bis R^{10} , R^{11} und R^{12} gemeinsam mit dem diese Reste tragenden Ring-C-Atom eine Carbonylgruppe bilden können;

R^9 (C_1 - C_{20})-Alkyl, (C_1 - C_{20})-Alkoxy, (C_2 - C_{20})-Alkanoyl, Aryl oder Heteroaryl, Halo, Cyano, Nitro, Sulfonato, Carboxyl, Carboxyalkyl, wobei bei n größer 1 die R^9 -Reste gleich oder verschieden sein können und zwei vicinale R^9 -Reste gemeinsam mit dem Benzolring einen fünf oder sechs-gliedrigen Ring bilden können;

X ein Anion aus der Reihe Halogenid, SO_4^{2-} , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , BF_4^- , Tosylat, Brosylat, Alkylsulfat, PF_6^- , Mesylat, ClO_4^- mit der Wertigkeit w oder um eine in R^3 gebundene anionische Gruppe Z^- .

[0028] In bevorzugten Katalysatoren der Formeln (V) bis (VIII) bedeuten:

n die Zahl 0, 1 oder 2;

R^9 ein Rest aus der Reihe (C_1 - bis C_8 -)Alkyl, (C_1 - bis C_8 -), Alkoxy, Acetyl, Br, Cl und -CN, Phenyl, Pyridyl, $-SO_3H$ und COOH oder Salz der Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe,;

R^2 ein Rest aus der Reihe H, (C_1 - bis C_4 -)Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, und Phenyl;

R^3 bei m = 1: ein Rest aus der Reihe lineares oder verzweigtes (C_1 - bis C_{16})-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Ethoxy- und Methoxyethyl, Benzyl, Phenyl, Hydroxyethyl, Carboxyalkyl, (C_2 - bis C_6)-Alkylsulfonat, insbesondere Propyl-3-sulfonat, n Hexyl-2-sulfonat;

R^3 bei m = 2: (C_2 - bis C_{12})-Alkylen, insbesondere Di- Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octamethylen, oder ein zweiwertiger Rest der Formel $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_g-$, wobei p und g für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 4 stehen, und

R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} gleich oder verschieden sind und für einen Rest aus der Reihe H, (C_1 - bis C_4 -)Alkyl, insbesondere H oder Methyl, stehen und R^7 gemeinsam mit R^8 und dem diese Reste tragenden Ring-C-Atom eine Carbonylgruppe bedeuten kann;

G: ein Glied aus der Reihe NR^{10} oder $CR^{11}R^{12}$.

[0029] In besonders bevorzugten Katalysatoren der Formeln (V) bis (VIII), wobei (V) und (VII) eine herausragende Bedeutung haben, bedeuten:

n = 0;

R^2 , R^5 bis R^8 und R^{10} und R^{12} : gleich oder verschieden, H oder Methyl,

R^3 bei m = 1: Methyl, $-CO_2R'$, wobei R' für Alkyl, insbesondere Methyl steht, Acetyl, $(CH_2)_kCN$ mit k = 0-4 oder $(CH_2)_3SO_3^-$ und

R^3 bei m = 2: Ethylen, 1,3-Propylen, Tetra-, Hexa- oder Octamethylen.

[0030] Besonders bevorzugte Stoffe sind Iminiumsalze der Formel (V), worin die einzelnen Formelelemente folgende Bedeutung haben:

n 0, 1 oder 2;

R^9 Cl, Methyl, Methoxy oder SO_3H ;

R^3 bei m = 1: H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, $-COOCH_3$, $-CH_2CO_2^-$, $-(CH_2)_3COO^-$, $-(CH_2)_3-SO_3^-$,

R^3 bei m = 2: (C_2 - bis C_{10})-Alkylen, insbesondere Di, Tetra-, Hexa- und Octamethylen;

R^2 H oder Methyl,

R^5 bis R^8 , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden, H oder Methyl; und

X^- ein Anion aus der Reihe Cl-, SO_4^{2-} , NO_3^- , BF_4^- , Mesylat und Tosylat oder eine anionische Gruppe Z^- des Restes R^3 .

[0031] Besonders geeignete Katalysatoren gemäß Formel (V) sind:

N-Methyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

N-i-Propyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

Propylen-bis(3,4-dihydroisochinolinium)-dibromid

Decamethylen-bis(3,4-dihydroisochinolinium)-dichlorid

N-2-Hydroxyethyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

N-2-Dimethylaminoethyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

N-2-Pyridyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

N-Methoxycarbonyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze

3-(3,4-dihydroisochinolinium)propansulfonat, wobei das Anion der oben genannten „Salze“ Chlorid, Tosylat, Tetrafluorborat oder ein anderes geeignetes Anion sein kann.

[0032] Bevorzugte Vertreter aus der Reihe der Sulfonylamine (III) und Sulfaniline (IV) sind gekennzeichnet durch R^1 gleich H, Methyl, Ethyl, unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - bis C_6 -Alkoxy oder Phenyl; R^2 gleich substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder Heteroaryl, (C_1 bis C_4)-Alkyl oder das Strukturelement $-(CH_2)_r-CR^1 = N-SO_2R^3$ oder $-C_6H_4-CR^1 = NSO_2R^3$, wobei r für 0, 1 oder 2 steht.

[0033] Ausgewählt Beispiele sind:

N-Benzyliden-benzolsulfonamid

N-(4-Methylsulfinylbenzyliden)benzolsulfonamid

3-Trimethylammoniummethyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxidchlorid

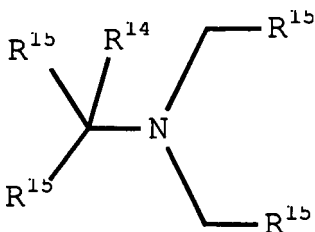
[0034] Gemäß einer besonderen Ausführungsform enthält der Katalysator der Formeln (I) bis (VIII) ein oder mehrere löslich machende Gruppen in den R-Substituenten, wie eine funktionelle Gruppe aus der Reihe $-CO-OH$, $-P(O)(OH)_2$, $-SO_3H$, $-OSO_2H$, $-O-p(O)(OH)_2$ oder einem Salz der genannten Säuren und $-NR_3^+X^-$, wobei X^- für ein Anion, insbesondere Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, Formiat, Acetat, und die drei R^1 -Reste für gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen. In den vorgenannten Stofflisten sind derartige Vertreter enthalten.

[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, zur Delignifizierung zusätzlich zu einer Peroxoverbindung, wie insbesondere Wasserstoffperoxid, und einem Katalysator gemäß einer der Formeln (I) bis (VIII) einen Wasserstoffperoxid aktivierenden Übergangsmetallkomplex einzusetzen. Insbesondere handelt es sich um einen Eisen-, Kobalt- oder Mangankomplex, welcher in wirksamer Menge, dies sind meistens 10 bis 10.000 ppm, bezogen auf den trockenen Faserstoff, eingesetzt wird. Derartige Komplexe und deren aktivierende Wirkung sind bekannt. Durch die erfindungsgemäße Kombination ist es möglich, die Einsatzmenge derartiger Komplexe niedriger zu halten, so dass die zuvor aufgezeigten Nachteile dieser Komplexe bei vorbekannter Anwendung nicht oder weniger ins Gewicht fallen.

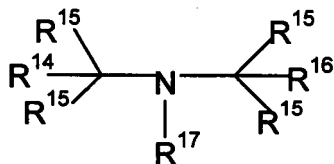
[0036] Bevorzugte Komplexe sind solche, wie sie aus der WO 97/44520, WO 99/64156, WO 97/39179 und EP 1 199 402 A bekannt sind und eine Persauerstoffverbindung zu aktivieren vermögen.

[0037] Geeignet sind somit Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel $[L_gM_rX_s]^zY_t(IX)$ in einer Menge von 10 ppm bis 10000 ppm, insbesondere 100 – 5000 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge and absolut trockenem (atro) ligninhaltigen Fasermaterial, einsetzt, wobei bedeuten:

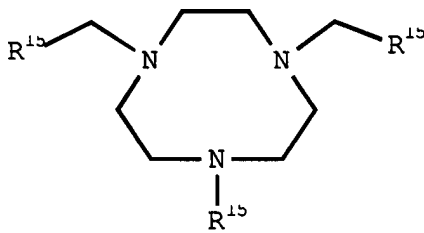
L ein polydentater Ligand aus der Reihe der allgemeinen Formeln (Xa), (Xb), (Xc) und (Xd),



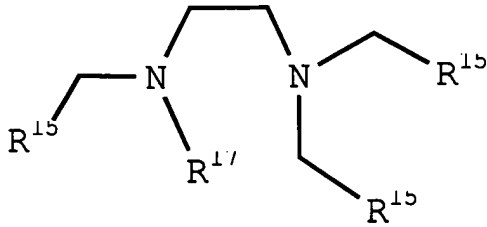
(Xa) ,



(Xb)



(Xc) und



(Xd)

worin bedeutet:

R^{14} , R^{16} , und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Aryl- oder Arylalkylrest stehen;

die Reste R^{15} unabhängig voneinander für einen N-unsubstituierten oder N-substituierten linearen, verzweigten oder cyclischen Aminoalkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Heteroarylrest, wie Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrimidyl, Triazolyl oder Chinolyl steht;

M für ein Übergangsmetallion, insbesondere Eisen in den Oxidationsstufen (2) oder (3), Mangan in den Oxidationsstufen (2) bis (7) und Cobalt in den Oxidationsstufen (2) bis (4), bevorzugt Co^{2+} und Co^{3+} ,

X für eine koordinierte neutrale oder anionische Gruppe steht, insbesondere ausgewählt aus der Reihe CH_3CN , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , H_2O , OH , HOO^- , OCN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , NO , O^{2-} und O_2^{2-} ;

Y für ein Gegenion oder Gegenmolekül steht, insbesondere ausgewählt aus der Reihe ClO_4^- , Br^- , Cl^- , PF_6^- , NO_3^- , $B(C_6H_5)_4^-$, SO_4^{2-} , CH_3COO^- und Mischungen hiervon;

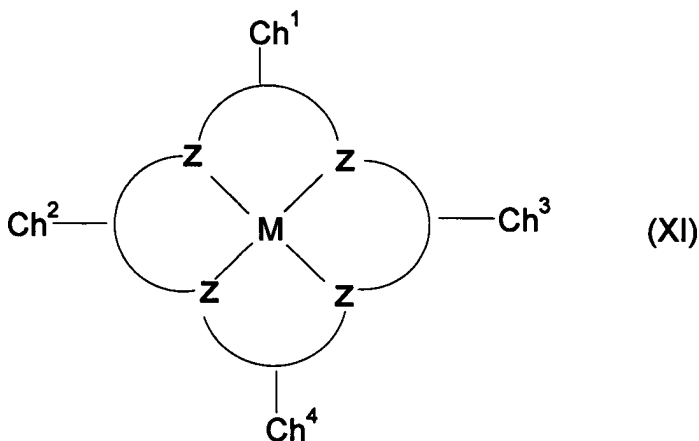
q und r für eine ganze Zahl von 1 bis 4,

s für eine ganze Zahl von 0 bis 4 bei einkernigen und 0 bis 12 bei mehrkernigen Komplexen;

z für die Komplexladung;

t für eine ganze Zahl z/[Ladung von Y].

[0038] Eine weitere Klasse von Komplexen weist die Formel (XI), auf



(XI)

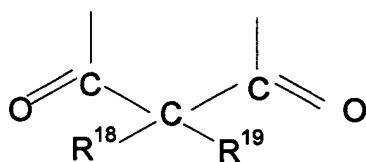
worin bedeuten:

M ein Übergangsmetall, insbesondere Fe, Co, Mn;

Z ein Donoratom, insbesondere Stickstoff;

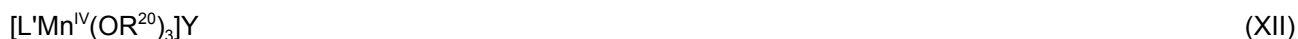
Ch^1 , Ch^2 und Ch^3 oxidationsstabile Chelatgruppen, welche gleich oder verschieden sein können und mit dem Metallatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

Ch^4 eine Chelatgruppe der Formel



worin, R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden und verbunden oder unverbunden sein können und ausgewählt sind aus der Reihe solcher Substituenten, womit Ch^4 oxidationsstabil bleibt und R^{18} und R^{19} bevorzugt ausgewählt sind aus den Resten H, Halogen, Methyl, Trifluormethyl und, wenn R^{18} und R^{19} miteinander verbunden sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0039] Mangankomplexe der allgemeinen Formel (XII)



worin bedeuten:

R^{20} : (C_1 - C_{20})-Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl und einer Kombination hiervon, wobei zwei R^{20} -Reste direkt oder über eine o-Brücke mit einander verbunden sein können;

L' ein Ligand mit 3- bis 30 C-Atomen und mindestens drei mit Mn^{IV} koordinationsfähigen Stickstoffatomen;

Y ein oxidationsstabiles Gegenion zum Ladungsausgleich.

[0040] Schließlich sind auch Komplexe der allgemeinen Formel (XIII)



einsetzbar, wobei die Einsatzmenge vorzugsweise nur 5-5000 ppm, bezogen auf den Fasermaterial, beträgt und worin bedeuten:

Mn Mangan in der Wertigkeitsstufe 2 bis 5;

u und v eine ganze Zahl von 1 bis 4;

w eine ganze Zahl von 1 bis 12;

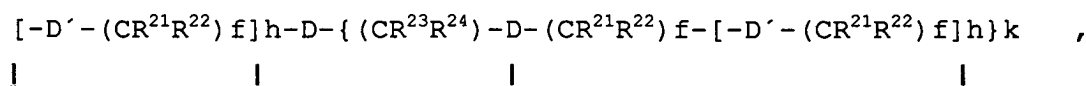
z die Ladung des Komplexes;

t gleich z/Ladung von Y;

X Koordinationsligand

Y Gegenion oder Neutalmolekül

L'' eine makrozyklische organische Verbindung der Formel (XIV)



worin bedeuten:

R^{21} bis R^{25} : H, Alkyl, Aryl;

D und D' : N, NR^{25} , $P(O)R$, S;

f und f': ganze Zahl von 2 bis 4;

i: ganze Zahl von 1 bis 20 und

k: 0 oder 1.

[0041] Einsetzbar sind auch Kobaltkomplexe der allgemeinen Formel



in einer Einsatzmenge von 5-5000 ppm, bezogen auf die Fasermenge, worin bedeuten,

M ein Carboxylat der Formel $R^{26}CO_2^-$, mit R^{26} ausgewählt aus der Reihe H, unsubstituiertes oder substituiertes C_1 bis C_{30} -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, worin die Substituenten $-NR'_2$, $-NR_3^+$, $-C(O)OR'$, OR' , $-C(O)NR'_2$ mit R' gleich H oder Reste mit 1 bis 6 C-Atomen;

T Gegenion und y eine ganze Zahl bis zum Ladungsausgleich.

[0042] Anstelle eines Übergangsmetallkomplexes kann dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zur Peroxoverbindung und einem Katalysator eine anderweitig aktivierende Verbindung zugesetzt werden. In Betracht kommen Phenanthrolin- und Polypyridyl-Aktivatoren sowie deren N-Oxid-Derivate oder Übergangsmetallkomplexe (siehe WO 97/39179).

[0043] Sofern die Delignifizierung zusätzlich in Gegenwart einer organischen Peroxycarbonsäure durchgeführt werden soll, wird dem Pulp ein Aktivator aus der Reihe der N-Acylverbindungen und O-Acylverbindung in einer solchen Menge zugesetzt, so dass sich in situ aus dem Aktivator mit Wasserstoffperoxid in wirksamer Menge eine Peroxycarbonsäure bilden kann. Bei den Aktivatoren handelt es sich um Stoffe, wie sie in Waschmitteln Einsatz finden. Beispiele sind Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acetylcaprolactam, Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Pentaacetylglucose. Der Aktivator wird, sofern er zum Einsatz kommt, im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 100 mol%, insbesondere 10 bis 50 mol%, bezogen auf die Peroxoverbindung eingesetzt.

[0044] Die Einsatzmenge an Peroxyverbindung im erfindungsgemäßen Verfahren liegt vorzugsweise oberhalb 0,5 Gew.-% Aktivsauerstoff, insbesondere im Bereich von 1 Gew.-% und 3 Gew.-% Aktivsauerstoff, bezogen auf den absolut trockenen (atro) Faserstoff. Außer Wasserstoffperoxid kommen Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen, wie Natriumperborate, Natriumpercarbonat, Perphosphate und Persilikate in Betracht, jeweils bezogen auf den zu delignifizierenden Faserstoff.

[0045] Die Delignifizierung erfolgt in Gegenwart einer wässrigen Phase. Der Feststoffgehalt (Konsistenz) kann in weiten Bereichen liegen, etwa im Bereich niedriger Konsistenz (z.B. 0,5 bis 2 %), mittlerer Konsistenz (z.B. > 2 bis 5 %) und höherer Konsistenz (z.B. > 5 bis 40 %).

[0046] Die Iminverbindung gemäß Formel (I) bis (VIII) wird vorzugsweise in einer Menge von größer 1000 ppm, bezogen auf den Faserstoff (atro) eingesetzt.

[0047] Um eine hohe Delignifizierungsrate zu erzielen, wird der Pulp, dessen Provenienz Hartholz und Weichholz sein kann und Holzschliff einschließt, zu dessen Aufschluss bekannte mechanische, mechanisch-thermische und chemisch-thermische Verfahren verwendet wurden, bei einem pH-Wert oberhalb etwa 7, insbesondere 8 bis 11, intensiv mit der Peroxyverbindung und dem Katalysator auf Iminbasis und nach Bedarf weiteren Stoffen, wie Aktivatoren und Übergangsmetallkomplexen, gemischt. Die Behandlung erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur, insbesondere > 20 °C – 120 °C, insbesondere 40 °C bis 80 °C. Die Behandlungsdauer wird der gewählten Temperatur und dem gewünschten Abbaugrad angepasst. Der Fachmann wird diese Parameter durch Vorversuche ermitteln.

Ausführungsbeispiel

[0048] Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung, schränken diese aber nicht ein.

Beispiele: B1, B2 und VB1:

[0049] Zum Einsatz kann ein unbehandelter Kraftzellstoff (Nadelholz, Fichte/Kiefer) der Firma Pöls.

[0050] Nach einer sauren Wäsche betrug die Kappazahl 23,4. Die Konsistenz betrug 10 %.

[0051] Als Peroxyverbindung wurde Wasserstoffperoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Faserstoff (atro), eingesetzt, Beispiele B1 und B2 und Vergleichsbeispiel VB1.

[0052] In den erfindungsgemäßen Beispielen wurde zusätzlich N-Methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid (Katalysator, K1) in einer Menge von 1 Gew.-% (B1) bzw. 2 Gew.-% (B2), bezogen auf den Faserstoff (atro) von zugesetzt. Der pH-Wert wurde unter Einsatz von 2 Gew.-% NaOH, bezogen auf den Faserstoff (atro), alkalisch gestellt. Unter intensivem Rühren wurde 1,5 h bei 80 °C behandelt.

[0053] Danach wurde die Kappazahl bestimmt. Die Ergebnisse folgen aus der Tabelle 1.

Tabelle 1

Versuch-Nr.	Kappazahl	Delignifizierung [%]
Ausgangsstoff	23,4	
B1	11,7	50
B2	10,4	55
VB1	15,9	32,1

[0054] Die Versuche zeigen, dass die Delignifizierung durch das erfindungsgemäße Verfahren signifikant gesteigert wird.

Vergleichsbeispiel VB2 und VB3

[0055] Behandelt wurde ein vorgebleichter Nadelholz-Sulfatzellstoff mit einer Kappazahl von 1,6 und einem Weißgrad von 82,0 % ISO. Konsistenz des Pulps 10 %.

[0056] Zwecks Endbleiche wurden eingesetzt:

0,5 Gew.-% H₂O₂

0 ppm bzw. 300 ppm bzw. 2000 ppm Katalysator K1 (= VB2 bzw. VB3 bzw. VB4)

0,4 Gew.-% NaOH

[0057] Die Einsatzmengen beziehen sich jeweils auf den Faserstoff (atro).

[0058] Die Behandlung erfolgte analog den erfindungsgemäßen Beispielen, d.h. T = 80 °C, t = 1,5 h.

[0059] Die Ergebnisse folgen aus der Tabelle 2.

Tabelle 2:

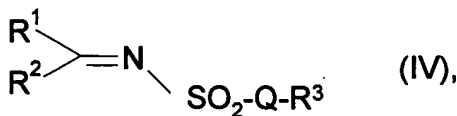
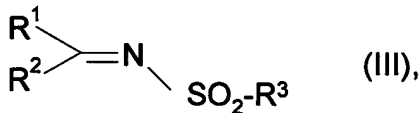
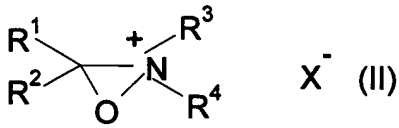
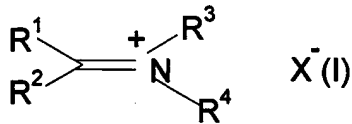
Versuch-Nr.	Weißgrad [% ISO]	Δ R zu VB2
Ausgangsstoff	82,0	
VB2	87,2	
VB3	87,8	+ 0,7
VB4	88,5	+ 1,4

[0060] VB2 und VB4 zeigen, dass durch diese Behandlung der Weißgrad erhöht wurde. Der Kappawert wurde dagegen nicht signifikant verändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Delignifizieren von ligninhaltigen Faserstoffen, umfassend Kontaktieren des Faserstoffs, der vor dem Kontaktieren eine Kappazahl von mindestens 5 aufweist, in wässriger Phase mit einem Delignifizierungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Delignifizierungsmittel eine Kombination aus einer Quelle für Aktivsauerstoff und einem Katalysator mit einem Iminium-(I), Oxaziridinium-(II), Sulfonimin-(III) oder Sulfanimin-(IV) Strukturelement der allge-

meinen Formeln



verwendet, wobei die Quelle für Aktivsauerstoff in einer Menge entsprechend mindestens 0,5 Gew.-% Aktivsauerstoff und der Katalysator in einer Menge von mindestens 500 ppm, jeweils bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenem (atro) Faserstoff eingesetzt und die Kappazahl um mindestens 2 Einheiten erniedrigt wird, worin in den Formeln (I) bis (IV) bedeuten:

R¹ und R⁴ H oder ein substituierter oder

unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkaryl, Cycloalkyl;

R² H oder ein substituierter oder unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Acyl, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Alkaryl, Cycloalkyl, oder ein Rest aus der Reihe, Cyano, Nitro, F, Cl, Br, (C₁-C₂₀)-Alkoxy, COOH und COO (C₁-C₂₀)alkyl, wobei;

R² in (I) und (II) auch ein Rest -CR¹=NR³R⁴, in (III) ein Rest -CR¹=N-SO₂-R³ und in (IV) der Rest -CR¹=N-SO₂-Q-R³ sein kann;

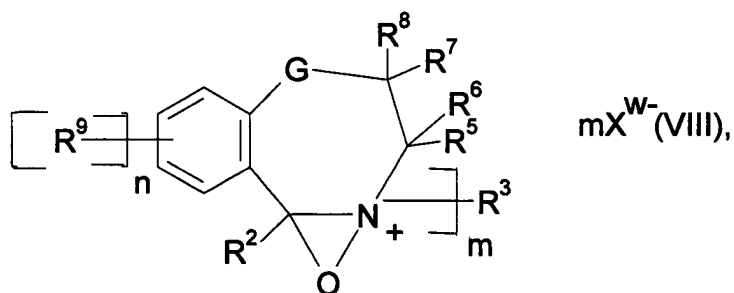
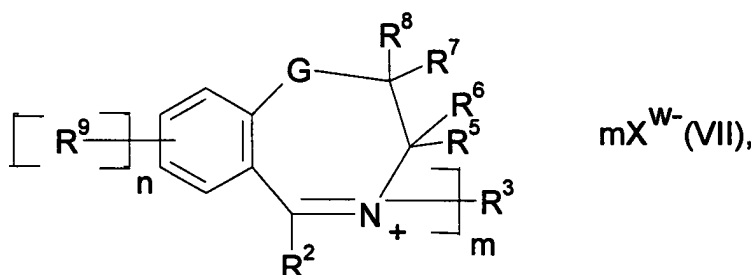
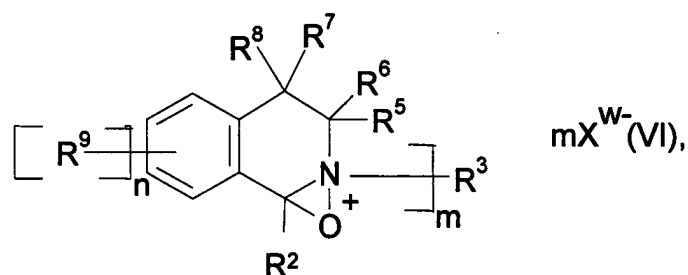
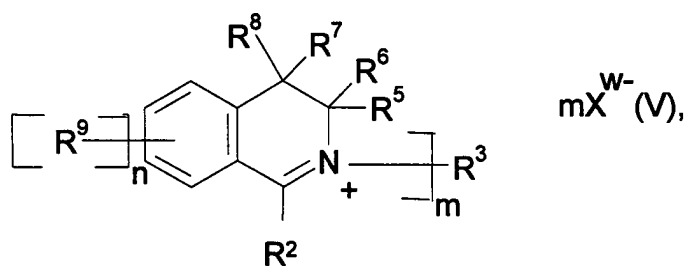
R³ ein substituierter oder unsubstituierter Rest mit 1 bis 30 C-Atomen, aus der Reihe Phenyl, Aryl, gesättigter oder ungesättigter heterozyklischer Ring, Aralkyl, Alkaryl oder ein Rest aus der Reihe Halo, Cyano und Nitro, und wobei

R¹ mit R² und R² mit R³ ein mono- oder polyzyklisches cycloaliphatisches, aromatisches oder heterozyklisches Ringsystem bilden kann;

Q ein Brückenglied aus der Reihe -O- und -NR¹-

X⁻ ein unter oxidierenden Bedingungen stabiles Anion oder eine an R³ gebundene anionische Gruppe Z⁻.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Aryliminium- oder Aryloxaziridiumsals der allgemeinen Formeln (V), (VI), (VII) und (VIII) verwendet



worin bedeuten:

m die Zahl 1 oder 2;

n eine ganze Zahl von 0 bis 4;

G ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -N(R¹⁰)- und -C(R¹¹R¹²)-;

R² Bedeutung gemäß Anspruch 1;

R³ bei m = 1 : H oder ein Rest aus der Reihe gesättigtes oder ungesättigtes, lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkanoyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl, Heteroaryl, wobei R³ bis zu 18 C-Atome und einen oder mehrere Substituenten aus der Reihe Alkoxy, -CN, -COOAlkyl, -SO₂Alkyl, -F, -Cl, -Br, -J, -OH und -NO₂ aufweisen kann, oder ein Rest der Struktur -T-Z-,

worin

T für eine unsubstituierte oder substituierte Phenylengruppe eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 16 C-Atomen in der längsten Kette, wobei ein oder mehrere innenständige C-Atome, welche vom Iminium- oder Oxaziridiniumstickstoff und voneinander mindestens 2 C-Atome entfernt sind, durch ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -C(O)O- und -C(O)NR¹³ ersetzt sein können, und -Z⁻ für eine anionische Gruppe aus der Reihe -CO₂⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -P(O)(OH)O⁻, OP(O)(OH)O⁻, -SO₂⁻, und -OSO₂⁻ steht;

R³ bei m = 2: eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 2 bis 16 C-Atomen in der längsten Kette, wobei ein oder mehrere innenständige, mindestens zwei C-Atome von jedem Iminiumstickstoff entfernte C-Atome durch eine Etherbrücke ersetzt sein können, oder eine unsubstituierte oder substituierte Phenylengruppe;

R⁵ bis R⁹ und R¹⁰ bis R¹³ substituierte oder unsubstituierte Reste, welche gleich oder verschieden sein können, ausgewählt aus der Reihe H, lineares oder verzweigtes (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, carbo- oder heterozyklischer Ring, und wobei zwei Reste aus der Reihe R⁵ bis R⁸ sowie R¹⁰ bis R¹² an benachbarten Ringatomen des Iminiumrings oder Oxaziridiniumrings gemeinsam mit diesen Ringatomen einen 5- bis 7-gliedrigen Ring und geminale Reste aus der Reihe R⁵ bis R¹⁰, R¹¹ und R¹² gemeinsam mit dem diese Reste tragenden Ring-C-Atom eine Carbonylgruppe bilden können;

R⁹ (C₁-C₂₀)-Alkyl, (C₁-C₂₀)-Alkoxy, (C₂-C₂₀)-Alkanoyl, Aryl oder Heteroaryl, Halo, Cyano, Nitro, Sulfonato, Carboxyl, Carboxyalkyl, wobei bei n größer 1 die R⁹-Reste gleich oder verschieden sein können und zwei vicinale R⁹-Reste gemeinsam mit dem Benzolring einen fünf oder sechs-gliedrigen Ring bilden können;

X⁻ ein Anion aus der Reihe Halogenid, SO₄²⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, Tosylat, Brosylat, Alkylsulfat, PF₆⁻, Mesylat, ClO₄⁻, soweit es sich nicht um eine in R³ gebundene anionische Gruppe Z⁻ handelt;

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass man als Katalysator ein Aryliminiumsalz oder Aryloxaziridiniumsalz der Formel (V) bis (VIII) verwendet, worin bedeuten:

n die Zahl 0, 1 oder 2;

R⁹ ein Rest aus der Reihe (C₁- bis C₈-)Alkyl, (C₁- bis C₈-), Alkoxy, Acetyl, Br, Cl und -CN, Phenyl, Pyridyl, -SO₃H und COOH oder Salz der Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe,;

R² ein Rest aus der Reihe H, (C₁- bis C₄-)Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, und Phenyl;

R³ bei m=1: ein Rest aus der Reihe lineares oder verzweigtes (C₁- bis C₁₆-)Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, Ethoxy- und Methoxyethyl, Benzyl, Phenyl, Hydroxyethyl, Carboxyalkyl, (C₂- bis C₆-)Alkylsulfonat, insbesondere

Propyl-3-sulfonat, n-Hexyl-2-sulfonat;

R³ bei m = 2: (C₂- bis C₁₂-)Alkylen oder ein zweiwertiger Rest der Formel - (CH₂)_p-O-(CH₂)_g-, wobei p und g für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 4 stehen, und

R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ bis R¹² gleich oder verschieden sind und für einen Rest aus der Reihe H, (C₁- bis C₄-)Alkyl, insbesondere H oder Methyl, stehen und R⁷ gemeinsam mit R⁸ und dem diese Reste tragenden Ring-C-Atom eine Carbonylgruppe bedeuten kann;

G: ein Glied aus der Reihe NR¹⁰ oder CR¹¹R¹².

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Iminiumsalz der allgemeinen Formeln V, VI, VII oder VIII, insbesondere (V) und (VII) verwendet, worin bedeuten:

n = 0;

R², R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ und R¹²: gleich oder verschieden, H oder Methyl,

R³ bei m = 1: Methyl, -CO₂R', wobei R' für Alkyl, insbesondere Methyl steht, Acetyl, (CH₂)_kCN mit k = 0-4 oder (CH₂)₃SO₃⁻ und

R³ bei m=2 Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Sulfonylimin der Formel III oder Sulfanimin der Formel IV verwendet, worin bedeuten:

R¹: H, Methyl, Ethyl, unsubstituiertes oder substituiertes C₃- bis C₆-Alkyl oder Phenyl;

R² substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder Heteroaryl, (C₁ bis C₄)-Alkyl oder das Strukturelement -(CH₂)_r-CR¹ = N·SO₂R³ oder -C₆H₄-CR¹ = NSO₂R³, wobei r für 0, 1 oder 2 steht.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Iminiumsalz der allgemeinen Formel V oder VII verwendet, worin bedeuten:

n 0, 1 oder 2;

R⁹ Cl, Methyl, Methoxy oder SO₃H;

R³ bei m = 1: H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, -COOCH₃, -CH₂CO₂⁻, -(CH₂)₃COO⁻, -(CH₂)₃-SO₃⁻,

R³ bei m = 2: (C₂- bis C₁₀-)Alkylen, insbesondere unverzweigtes d, w-Alkylen,

R² H oder Methyl,

R⁵ bis R⁸, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden, H oder Methyl; und

X⁻ ein Anion aus der Reihe Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, Mesylat und Tosylat oder eine anionische Gruppe Z⁻ des Restes R³

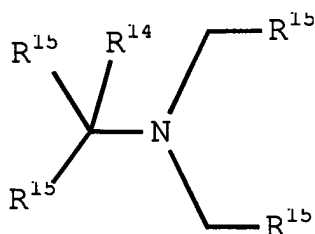
ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß einer der allgemeinen Formeln I bis VIII verwendet, wobei einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^{13} mit mindestens einer wasserlöslich machenden funktionellen Gruppe aus der Reihe $-\text{COOH}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_2\text{H}$, $-\text{O}-\text{p}(\text{O})(\text{OH})_2$ oder einem Salz der genannten Säuren und $-\text{NR}'_3^+\text{X}^-$, wobei X^- für ein Anion, insbesondere Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Formiat, Acetat, und die drei R' -Reste für gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, oder zwei R' -Gruppen gemeinsam einen carbo- oder heterozyklischen Fünf- oder Sechsring bilden können.

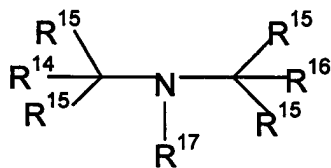
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Wasserstoffperoxid aktivierenden Übergangsmetallkomplexes, insbesondere Eisen-, Kobalt-, oder Mangankomplexes, durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen ein- oder mehrkernigen Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel $[\text{L}_g\text{M}_r\text{X}_s]^z\text{Y}_t$ (IX) in einer Menge von 10 ppm bis 10000 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenem (atro) ligninhaltigen Fasermaterial, einsetzt, wobei bedeuten:

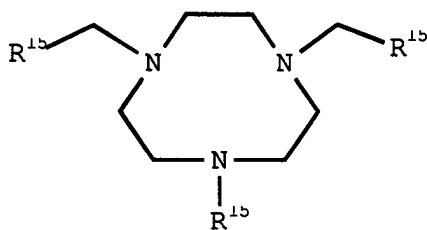
L ein polydentater Ligand aus der Reihe der allgemeinen Formeln (Xa), (Xb), (Xc) und (Xd),



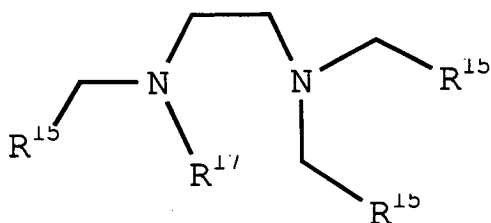
(Xa) ,



(Xb) ,



(Xc) und



(Xd) ,

worin

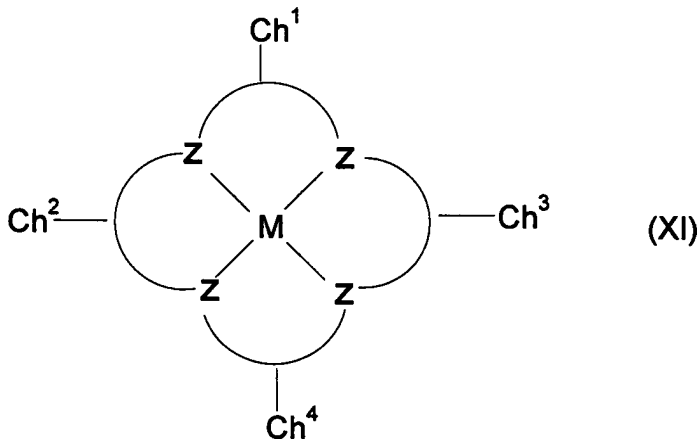
R^{14} , R^{16} , und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Aryl- oder Arylalkylrest stehen;

die Reste R^{15} unabhängig voneinander für einen N-unsubstituierten oder N-substituierten linearen, verzweigten oder cyclischen Aminoalkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Heteroarylrest, wie Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrimidyl, Triazolyl oder Chinolyl steht;

M für ein Übergangsmetallion, insbesondere Eisen in den Oxidationsstufen (2) oder (3), Mangan in den Oxi-

dationsstufen (2) bis (7) und Cobalt in den Oxidationsstufen (2) bis (4), bevorzugt Co^{2+} und Co^{3+} ,
 X für eine koordinierte neutrale oder anionische Gruppe steht, insbesondere ausgewählt aus der Reihe CH_3CN , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , H_2O , OH^- , HOO^- , OCN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , NO , O^{2-} und O_2^{2-} ;
 Y für ein Gegenion oder Gegenmolekül steht, insbesondere ausgewählt aus der Reihe ClO_4^- , Br^- , Cl , PF_6^- , NO_3^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, SO_4^{2-} , CH_3COO^- und Mischungen hiervon;
 q und r für eine ganze Zahl von 1 bis 4,
 s für eine ganze Zahl von 0 bis 4 bei einkernigen und 0 bis 12 bei mehrkernigen Komplexen;
 z für die Komplexladung;
 t für eine ganze Zahl z/[Ladung von Y]

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Übergangskomplex der allgemeinen Formel XI einsetzt

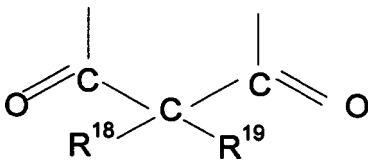


worin bedeuten:

M ein Übergangsmetall, insbesondere Fe, Co, Mn;

Z ein Donoratom, insbesondere Stickstoff;

Ch^1 , Ch^2 und Ch^3 oxidationsstabile Chelatgruppen, welche gleich oder verschieden sein können und mit dem Metallatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden; Ch^4 eine Chelatgruppe der Formel



worin, R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden und verbunden oder unverbunden sein können und ausgewählt sind aus der Reihe solcher Substituenten, womit Ch^4 oxidationsstabil bleibt und R^{18} und R^{19} bevorzugt ausgewählt sind aus den Resten H, Halogen, Methyl, Trifluormethyl und, wenn R^{18} und R^{19} miteinander verbunden sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart von 10 bis 10000 ppm, bezogen auf absolut trockenes (atro) ligninhaltiges Fasermaterial, eines Mangan(IV)katalysators der allgemeinen Formel (XII)



durchführt, worin bedeuten:

R^{20} : (C_1 - C_{20})-Rest aus der Reihe Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl und einer Kombination hiervon, wobei zwei R^{20} -Reste direkt oder über eine O-Brücke mit einander verbunden sein können;

L' ein Ligand mit 3- bis 30 C-Atomen und mindestens drei mit Mn^{IV} koordinationsfähigen Stickstoffatomen;

y ein oxidationsstabiles Gegenion zum Ladungsausgleich.

12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart von 5 bis 5000 ppm, bezogen auf ligninhaltiges Fasermaterial (atro), eines Mangankomplexes der allgemeinen Formel (XIII)



durchgeführt, worin bedeuten:

Mn Mangan in der Wertigkeitsstufe 2 bis 5;

u und v eine ganze Zahl von 1 bis 4;

w eine ganze Zahl von 1 bis 12;

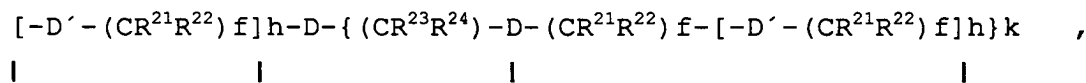
z die Ladung des Komplexes;

t gleich z/Ladung von Y;

X Koordinationsligand

Y Gegenion oder Neutalmolekül

L" eine makrozyklische organische Verbindung der Formel (XIV)



worin bedeuten:

R²¹ bis R²⁵: H, Alkyl, Aryl;

D und D': N, NR²⁵, P(O)R, S;

f und f': ganze Zahl von 2 bis 4;

i: ganze Zahl von 1 bis 20 und

k: 0 oder 1.

13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung in Gegenwart von 5 bis 5000 ppm, bezogen auf absolut trockenes (atro) ligninhaltiges Fasermaterial, eines Kobaltpentaminkomplexes der allgemeinen Formel (XV)



durchführt, worin bedeuten:

M ein Carboxylat der Formel R²⁶CO₂⁻, mit R²⁶ ausgewählt aus der Reihe H, unsubstituiertes oder substituiertes C₁ bis C₃₀-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, worin die Substituenten -NR'₂, -NR'₃⁺, -C(O)OR', OR', -C(O)NR'₂ mit R' gleich H oder Reste mit 1 bis 6 C-Atomen;

T Gegenion und y eine ganze Zahl bis zum Ladungsausgleich.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung zusätzlich in Gegenwart von 10 bis 10000 ppm, bezogen auf absolut trockenes (atro) ligninhaltiges Fasermaterial, eines Phenathrolin- oder Polypyridyl-Aktivators durchführt, wobei dieser in Form des Heterozyklus, seines N-Oxids und/oder eines Übergangsmetallkomplexes verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung in Gegenwart einer Percarbonsäurevorstufe (= Aktivator), aus welcher sich mit der Peroxoverbindung eine Percarbonsäure bilden kann, durchführt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Delignifizierung von 0,5 bis 10 Gew.-% einer Peroxoverbindung, insbesondere Wasserstoffperoxid oder eine Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und 0,2 bis 5 Gew.-% eines erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators aus der Reihe von Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (I) bis (VIII), jeweils bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenem (atro) ligninhaltigen Fasermaterial, einsetzt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Delignifizierung zusätzlich in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Peroxoverbindung, eines Percarbonsäure bildenden Aktivators durchführt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Delignifizierung in einer wässrigen Suspension mit einer Stoffdichte des absolut trockenen (atro) ligninhaltigen Fasermaterials von mindestens 5, insbesondere 10 bis 40 %, durchführt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man die Delignifizierung bei einer Temperatur im Bereich von 20–130°C, insbesondere 40–100°C, durchführt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen