



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 53 589 B4** 2005.05.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 53 589.2**
(22) Anmeldetag: **08.11.1999**
(43) Offenlegungstag: **23.05.2001**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C08B 31/18**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
**SCA Hygiene Products GmbH, 68305 Mannheim,
DE**

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
**Jaschinski, Thomas, Dr., 68169 Mannheim, DE;
Gunnars, Susanna, Sundsvall, SE; Besemer, Arie
Cornells, Amerongen, NL; Bragd, Petter,
Göteborg, SE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 12 41 433 B
DE 12 11 142 B

(54) Bezeichnung: **Polysaccharid mit funktionellen Gruppen, Verfahren zu dessen Herstellung und daraus hergestellte Produkte**

(57) Hauptanspruch: Polysaccharid mit funktionellen Gruppen, wobei es sich bei diesen um Aldehydgruppen handelt, die an den Positionen C2 und/oder C3 sowie an der Position C6 der Anhydroglucoseeinheiten der Polysaccharidkette ausgebildet sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Polysaccharide mit funktionellen Gruppen, Verfahren zu dessen Herstellung und daraus hergestellte Produkte. Sie betrifft insbesondere oxidierte cellulosische Faserstoffe und Stärke.

[0002] Der üblicherweise als Zellstoff bezeichnete cellulosische Faserstoff, der gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform als Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann, wird üblicherweise für die Herstellung von Papier- oder Vliesprodukten verwendet. Er besteht überwiegend aus Pflanzenzellen gewonnener Cellulose, die mehr oder weniger eine Anzahl an Begleitstoffen enthalten kann.

[0003] Bei den Begleitstoffen kann es sich z.B. um Lignin handeln, das neben Cellulose eine Hauptkomponente in verholzten Pflanzenzellen darstellt.

[0004] Bei chemischen Aufschlußprozessen kann das Lignin jedoch annähernd quantitativ gelöst werden, wobei Cellulose und in Abhängigkeit vom Aufschlußprozeß neben Cellulose auch Hemicellulosen zurückbleiben. Cellulose als technisches Produkt, die mittels eines chemischen Aufschlusses aus verholzten Pflanzenteilen gewonnen wird, wird im allgemeinen als Zellstoff bezeichnet. Daneben kommt Cellulose in reinerer Form z.B. in Baumwolle oder Linters vor. Zur Gewinnung der Cellulose ist zumeist lediglich eine Reinigung bzw. die Entfernung von Fetten und Wachsen erforderlich, da diese Pflanzenfasern nahezu kein Lignin enthalten.

[0005] Ein Papier aus einem unbehandelten cellulosehaltigen Faserstoff verliert typischerweise 95 % bis 97 % seiner Trockenfestigkeit beim Sättigen mit Wasser, so dass man es normalerweise nicht im angefeuchteten oder nassen Zustand verwenden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Papierprodukte eine Trockenfestigkeit teilweise in Folge von Zwischenfaser-Wasserstoffbindungen entwickeln. Wenn man das Papierprodukt befeuchtet, bricht das Wasser die Wasserstoffbindungen auf und verringert folglich die Festigkeit des Papierprodukts.

[0006] Es existieren zwei wichtige, bereits seit längerer Zeit angewandte Techniken zur Erhöhung der Nassfestigkeit von Papierprodukten. Eine Technik verhindert, beispielsweise durch Beschichten des Papierprodukts mit einem wasserabweisenden Material, dass das Wasser die Wasserstoffbindungen erreicht und aufbricht. Die zweite Vorgehensweise besteht darin, das Papierprodukt mit Additiven bzw. Reagenzien zu versehen, die Bildung von Zwischenfaserbindungen fördern.

[0007] Zum Erhöhen der Nassfestigkeit gemäß der ersten Technik setzt man beispielsweise Poly(ethyle-

nimine), Polyamid-Epichlorhydrin-Harze und Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydkondensate als Nassfestmittel ein. Der Einsatz solcher Kunstharze führt zu einer permanenten Nassfestigkeit. Andererseits kann aber auch durch den Zusatz von in Wasser löslichen Stärken oder Stärkederivaten eine gesteigerte Nassfestigkeit erreicht werden. Dieser Effekt ist jedoch lediglich temporär und wird geringer, sobald das Stärkederivat in Lösung geht. Zusätzlich zu den genannten Additiven werden auch modifizierte lösliche Cellulosederivate als Nassfestmittel eingesetzt. So ist z.B. der Zusatz von Carboxymethylcellulose als Additiv neben den genannten Polyamid-Epichlorhydrin-Harzen gebräuchlich.

[0008] Um Cellulosefasern gemäß der zweiten Technik miteinander zu verbinden und die Festigkeit so zu erhöhen, lehrt US-5 873 979 die Umsetzung der Hydroxyfunktionen der Cellulose mit einer C2-C9-Dicarbonsäure.

[0009] Modifizierte Techniken zur Festigkeitssteigerung von Papieren im nassen Zustand werden in den Anmeldungen WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054 und WO 97/36052 der Procter & Gamble Company gelehrt.

[0010] WO 97/36051 beschreibt temporär nassfeste Papierprodukte, die man durch Verknüpfen eines Polyhydroxypolymers (z.B. Cellulose) mit 1,2-disubstituierter Alkencarbonsäure, oxidativer Spaltung der Doppelbindung der Alkencarbonsäure zu Aldehydfunktionen und Vernetzung der Hydroxygruppen des Polyhydroxypolymers mit den Aldehydfunktionen erhält.

[0011] WO 97/36053 beschreibt ein Papierprodukt mit temporärer Nassfestigkeit, welches (a) cellulosische Fasern und (b) ein Bindemittel umfasst, das (b-i) ein Polyaldehydpolymer und (b-ii) ein wasserlösliches Polysaccharid mit cis-OH-Gruppen umfasst.

[0012] WO 97/36037 beschreibt die Aldehyd-modifizierten cellulosischen Fasern, die dem Papierprodukt gemäß WO 97/36051 zugrunde liegen.

[0013] WO 97/36054 offenbart eine Verbindung, die Papierprodukten temporäre Nassfestigkeit verleiht und die das Ozonoxidationsprodukt (Aldehydgruppen enthaltend) eines Polysaccharides umfasst, in dem die OH-Gruppen in mindestens einer sich wiederholenden Einheit des Polysaccharides cis-ständige OH-Gruppen sind. Dieses Dokument beschreibt auch ein Papierprodukt, das cellulosische Fasern in Kombination mit obiger Verbindung umfasst und ein Verfahren zum Herstellen der Verbindungen des Papierprodukts.

[0014] WO 97/36052 beschreibt ein Papierprodukt mit initialer Nassfestigkeit, das

(a) cellulosische Fasern mit freien Aldehydgruppen umfasst, die aus cellulosischen Fasern stammen, die ein Polysaccharid (vorzugsweise Galactose und/oder Mannose) umfassen, in dem die OH-Gruppen von mindestens einem Teil der sich wiederholenden Einheiten cis-ständige OH-Gruppen sind, in Kombination mit

(b) einem wasserlöslichen Polymer mit funktionellen Gruppen, die mit den Aldehydgruppen reagieren können.

[0015] Da Cellulose trans-ständige OH-Gruppen aufweist, soll der Hemicelluloseanteil von Zellstoffen, die einen hohen Anteil an Hemicellulose aufweisen, oxidiert werden und das Oxidationsprodukt als "Bindemittel" verwendet werden. Hemicellulosen leiten sich von (Poly)sacchariden mit cis-ständigen OH-Gruppen ab (z.B. Galactose, Mannose), die schnell zu Aldehydgruppen oxidiert werden und dann gemäß der Lehre dieses Dokuments (Hemi)acetalbindungen ausbilden können, die das Papierprodukt zusammenhalten.

[0016] Neben oxidierten Celluloseprodukten kennt man auch oxidierte Stärke. Beispielsweise offenbart DE-A-197 46 805 eine am C6-Kohlenstoff der Glucoseeinheiten oxidierte Stärke, sowie deren Verwendung als Superabsorber, als Saatgut- und Düngemittelträger, als Bodenverbesserer, als Material in der Galenik oder als Kleb- und Bindemittel. Gemäß US-3 137 588 kann man eine COOH-Gruppen enthaltende Stärke durch Hypochloritoxidation erhalten. Diese ergibt nach Vernetzung mit einem Metall (Zr, Ti) eine wasserunlösliche Beschichtung cellulosischer Gewebe.

[0017] DE-AS 1 241 433 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stabilen wässrigen Dispersionen von teilweise oxidierten Dialdehydpolysacchariden durch Behandlung mit Oxidationsmitteln, wobei Aldehydgruppen in Carboxylgruppen überführt werden. Hierdurch verbessert sich die Dispergierbarkeit der Dialdehydpolysaccharide. Als Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Dialdehydpolysaccharide zählt dieses Dokument u.a. auch verschiedene Stärkearten und Cellulosen auf.

[0018] DE-AS 1 211 142 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialdehydstärke durch Oxidation von Stärke mit einer wässrigen Perjodsäurelösung.

[0019] Aufgabe der Erfindung ist, die Festigkeit von Kohlenhydratnetzwerken zu verbessern.

[0020] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein polymeres Kohlenhydrat (Polysaccharid) mit funktionellen Gruppen, wobei es sich bei diesen um Aldehydgruppen handelt, die an den Positionen C2 und/oder C3 sowie an Position C6 (entsprechend Abbildung 1) der Anhydroglucoseeinheiten der Polysaccharidkette

ausgebildet sind. Diese Aldehydgruppen werden durch eine vollständige oder teilweise Oxidation primärer und sekundärer Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten erhalten, so daß ein polymeres Kohlenhydrat entsteht, das auch Trialdehyd-Anhydroglucoseeinheiten besitzen kann.

[0021] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Polysaccharids sind entsprechend oxidierte Stärke bzw. Cellulose, bzw. ein diese Cellulose enthaltender Faserstoff. Die Erfindung betrifft auch Papier, insbesondere Tissuepapier oder Nonwoven, welche dieses Polysaccharid oder den cellulosischen Faserstoff umfassen. Diese zeichnen sich durch ihre Festigkeitseigenschaften aus und weisen vorzugsweise eine relative Nassfestigkeit von mehr als 10% auf.

[0022] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Polysaccharids, welches die folgenden Schritte umfasst:

das Oxidieren eines Polysaccharids mit Anhydroglucoseeinheiten mit sekundären OH-Gruppen an den Positionen C2 und C3 und primären OH-Gruppen an der Position C6 in der Gegenwart eines Ditertiär-alkylnitroxyls, unter Erhalt eines Polysaccharids mit Aldehydfunktionen an Position C6, und das Oxidieren des so erhaltenen Polysaccharids in der Gegenwart von Natriumperjodat unter Erhalt eines Polysaccharids mit Aldehydfunktionen an den Positionen C2 und/oder C3 sowie an Position C6.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform sind beide sekundären und die primäre OH-Gruppe einer Anhydroglucoseeinheit einer Kohlenhydratkette bestehend aus mehreren aufeinanderfolgenden Anhydrozuckereinheiten nicht vollständig zu Aldehydgruppen oxidiert, sodaß nur eine teilweise Oxidation stattgefunden hat. In einer weiteren Ausführungsform sind teilweise die Polysaccharideinheiten nicht oxidiert. Produkte aus oxidierten Polysacchariden sind einsetzbar z.B. als ein Additiv mit verstärkter Neigung zur Aufnahme von Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

[0024] Gemäß einem Aspekt stellt die Erfindung einen cellulosischen Faserstoff zur Verfügung, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen der Cellulose wenigstens zum Teil mittels TEMPO-Oxidation und Perjodat-Oxidation zu Aldehydgruppen oxidiert sind. Ein derart oxidiertes cellulosischer Faserstoff weist eine verstärkte initiale Naßfestigkeit auf.

[0025] Üblicherweise besitzen cellulosische Faserstoffe keine initiale Naßfestigkeit. Diese Eigenschaft kann durch eine selektive Oxidation des cellulosischen Faserstoffs aufgrund der Einführung von Aldehydgruppen ohne wesentliche Spaltung der Kohlenhydratkette erreicht werden. Auf diese Art modifizierte Zellstoffe weisen eine initiale Naßfestigkeit auf.

[0026] Besonders geeignet für die Oxidation geeignet sind Polymere, die wie Cellulose aus β -1,4-glycosidisch gebundenen Anhydroglucoseeinheiten bestehen oder Polymere, die überwiegend aus α -1,4-glycosidisch gebundenen Anhydroglucoseeinheiten bestehen. In der Regel werden β -1,4-Polyglycoside die aus Anhydroglucoseeinheiten bestehen als Cellulose bezeichnet, während α -1,4-Polyglycoside, die aus Anhydroglucoseeinheiten bestehen, als Stärke bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich in ihrem Lösungsverhalten in wäßrigen Lösungen. Während Cellulose in der Regel nicht wasserlöslich ist, kann Stärke abhängig vom Molekulargewicht in wäßrigen Lösungen gelöst werden.

[0027] Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Polysaccharid, insbesondere Stärke, zur Verfügung gestellt, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen wenigstens teilweise zu Aldehydgruppen oxidiert sind. Derartige Oxidationen können auf verschiedene Weise erreicht werden, insbesondere mittels "TEMPO-Oxidation" an Position C6 und Perjodat-Oxidation ("Perjodatspaltung") an C2/C3.

[0028] Besonders bei der Oxidation von Stärke kann es von Vorteil sein, nur einen bestimmten Teil der Anhydroglucoseeinheiten sowohl an der primären als auch an den sekundären alkoholischen Gruppen zu oxidieren.

[0029] Dabei kann es sich wie in der Abbildung 2 um einen Trialdehyd handeln; die Erfindung schließt jedoch mit ein, daß die Hydroxymethylgruppe (C6 der Anhydroglucoseeinheit) zu einer Carboxylgruppe aufoxidiert wird wie dies in der Abbildung 3 dargestellt ist. Daneben umfaßt die Erfindung ferner, daß sowohl an der primären alkoholischen Gruppe eine Carboxylgruppe gebildet worden ist.

[0030] Die Bildung einzelner Carboxylgruppen am C2 oder C3 kann bei Stärke vorteilhaft sein, da im alkalischen Medium eine sogenannte β -Eliminierungsreaktion auftritt, die zu einer Spaltung der Anhydroglucoseeinheit führt. Verbunden ist damit die Herabsetzung des Polymerisationsgrades und eine leichtere Löslichkeit in wäßrigen Lösungsmitteln.

Abbildung 1:

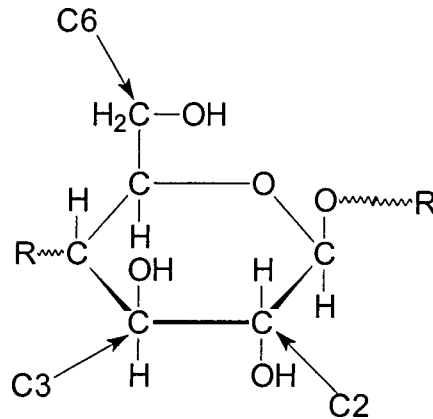


Abbildung 2:

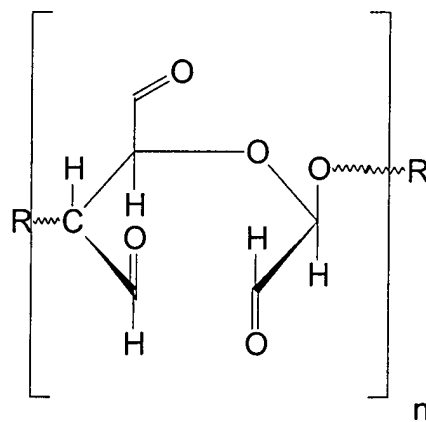
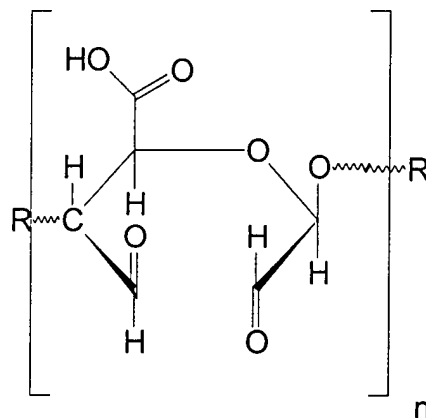


Abbildung 3:



Beispiel

Durchführung der Oxidation:

[0031] Die Oxidation wird in der Weise durchgeführt, daß zunächst Hydroxylgruppen der allgemeinen Art H_2R-OH mit einem als Mediator wirkenden Additiv selektiv zu Aldehydgruppen aufoxidiert werden. Bei dem Mediator handelt es sich bevorzugt um ein Ditertiäralkylnitroxyl, wie 2,2,6,6,-Tetramethyl-Piperidin-N-Oxid (TEMPO). Vorzugsweise sollte 4-OH-TEMPO oder ein anderes TEMPO-Derivat ein-

gesetzt werden, das entweder allein oder in Kombination mit einem Oxidationsmittel mit dem Polysaccharid, bei dem es sich um Cellulose oder auch Stärke handeln kann, zur Reaktion gebracht wird.

[0032] Die bevorzugte (ausschließlich) Bildung von Aldehydgruppen kann hierbei durch den pH-Wert, bei dem die Oxidation durchgeführt wird, und den Einsatz von 4-OH-TEMPO beeinflusst werden. Im allgemeinen wird die Oxidation von cellulosischen Faserstoffen in einer wäßrigen Suspension, also in heterogener Phase, durchgeführt. Dabei wird ein pH von < 9 vorzugsweise von 7-1 eingestellt. So kommt es vor allem im sauren pH-Bereich bei der Verwendung von 4-OH-TEMPO zur Bildung von Aldehydgruppen, ohne daß im wesentlichen Ausmaß Carboxylgruppen gebildet werden.

[0033] Im allgemeinen ist für die Oxidation der Zusatz eines Oxidationsmittels notwendig. Hierbei können Natrium- oder Kaliumhypochlorit eingesetzt werden aber auch andere Oxidationsmittel wie z.B. organische bzw. Anorganische Persäuren wie z.B. Peressigsäure oder Salze von Persäuren wie z.B. Perborate.

[0034] TEMPO bzw. 4-Acetamido-TEMPO ist in der Lage, unter sauren Bedingungen in ein Oxoammonium-Ion und ein Hydroxylamin zu disproportionieren. Es ist daher ebenfalls möglich TEMPO, bzw. 4-Acetamido-TEMPO oder ein anderes TEMPO-Derivat allein ohne Oxidationsmittel einzusetzen. Um das Gleichgewicht zwischen Disproportionierung und Synproportionierung weiter auf die Seite der Disproportionierung zu verschieben ist es besonders vorteilhaft, die Reaktion bei einem pH-Bereich < pH 3 durchzuführen.

[0035] Besonders geeignet für die Oxidation ist hierbei 4-Hydroxy-TEMPO. Die eingesetzte Menge an 4-Hydroxy-TEMPO variiert hierbei zwischen 150–0,05% bezogen auf das Polysaccharid. Das 4-Hydroxy-TEMPO sollte in einem molaren Verhältnis von 2:1 zugesetzt werden, wenn kein weiteres Oxidationsmittel zugesetzt wird, um eine vollständige Oxidation der primären alkoholischen Gruppe zu erreichen.

[0036] Daneben kann aber auch 4-Acetamido-TEMPO in gleichen molaren Mengen ohne weiteres Oxidationsmittel zur Oxidation der primären alkoholischen Gruppe eingesetzt werden.

[0037] Alternativ wird zusätzlich zum TEMPO-Derivat ein Oxidationsmittel zugesetzt. Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um Natrium- oder Kaliumhypochlorit bzw. um die Hypochlorid-Säure handeln. Daneben können aber chlorfreie, sauerstoffhaltige Oxidationsmittel verwendet werden wie z.B. Ozon oder Peressigsäure, wobei es sich bei der Peressigsäure

um sogenannte Gleichgewichtspersessigsäure handeln kann, die ein Gleichgewicht aus Wasserstoffperoxid und Peressigsäure darstellt; vorzugsweise wird destillierte Peressigsäure eingesetzt, die nur geringe Mengen an freiem Wasserstoffperoxid enthält. Bei der Oxidation mit Peressigsäure ist es ebenfalls vorteilhaft ein wasserlösliches Bromid, so z.B. Natriumbromid oder auch Bromessigsäure zuzusetzen. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein die Oxidation ohne den Einsatz von Brom durchzuführen.

[0038] Es ist ebenfalls möglich, anorganische Salze wie z.B. Perborate als Oxidationsmittel zuzusetzen.

[0039] Die Oxidationsreaktion wird in der Weise durchgeführt, daß die wäßrige Suspension aus Cellulose zunächst auf eine Konsistenz von 20–0,1%, vorzugsweise von 10–0,1% eingestellt wird. Der saure pH-Bereich wird durch Zugabe von Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄), Phosphorsäure (H₃PO₄), Salpetersäure (HNO₃) oder Essigsäure (CH₃COOH) eingestellt. Bei chlorfreien Varianten wird vorzugsweise auf die Verwendung von Salzsäure verzichtet.

[0040] Anschließend kann das N-Oxid zugegeben werden. Hierbei ist es unerheblich ob das N-Oxid zuvor gelöst wird und dann in die wäßrige Suspension eingemischt wird oder ob es als Feststoff zugesetzt wird. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-oxid kann es auch bei hohem Faserstoff auch bei überstöchiometrischem Einsatz eine vollständige Lösung geben.

[0041] Nach der Reaktion von cellulosischem Faserstoff wird dieser gewaschen oder in sonstiger Weise gereinigt, so daß eine quantitative Entfernung der eingesetzten Chemikalien gegeben ist.

[0042] Daran schließt sich die Oxidation der sekundären alkoholischen Gruppen an, wobei Natriumperjodat als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein, daß der Zellstoff oder ein anderes Polysaccharid zunächst mit Perjodat oxidiert wird und anschließend die TEMPO-Oxidation ausgeführt wird.

[0043] Abhängig von der Anzahl der sekundären alkoholischen Gruppen, die an dem Polymer in Aldehydgruppen überführt werden, ist der Einsatz verschieden großer Mengen an Natriumperjodat notwendig. Für eine vollständige Oxidation aller sekundären alkoholischen Gruppen ist ein stöchiometrisches Verhältnis von Perjodat zu sekundären OH-Gruppen von 2:1 notwendig.

[0044] Die Reaktion wird bei einem pH-Wert von < 7 durchgeführt, vorteilhaft ist die Verwendung eines pH-Bereichs von 3-5. Das Perjodat wird nachdem der pH-Wert eingestellt ist, in dem in wäßriger Lösung suspendierten Faserstoff gelöst und unter Rühren mit

dem Faserstoff zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit kann sich dabei zwischen wenigen Minuten und mehreren Tagen bewegen. Für die Reaktion kann eine Temperatur zwischen 1 und 50°C gewählt werden; üblicherweise kann die Oxidation bei Raumtemperatur erfolgen.

[0045] Nach der Reaktion werden die Chemikalien mit Wasser aus dem cellulosischen Faserstoff ausgewaschen.

[0046] Ein sowohl an den primären als auch an den sekundären alkoholischen Gruppen oxidiertes Polysaccharid zeigt Vorteile im Gegensatz zu nicht oxidiertem Produkt.

[0047] Bei der Oxidation von Zellstoffen wird durch Einführung von Aldehydgruppen an den Positionen C2, C3 und C6 der Anhydroglucoseeinheiten eine höhere initiale Naßfestigkeit erreicht als dies bei der alleinigen Oxidation der Position C6 (TEMPO-Oxidation) oder alternativ der beiden OH-Gruppen am C2 und C3 (Perjodat-Oxidation) allein erreicht werden kann.

Patentansprüche

1. Polysaccharid mit funktionellen Gruppen, wobei es sich bei diesen um Aldehydgruppen handelt, die an den Positionen C2 und/oder C3 sowie an der Position C6 der Anhydroglucoseeinheiten der Polysaccharidkette ausgebildet sind.

2. Polysaccharid nach Anspruch 1, worin die sekundären OH-Gruppen an Position C2 und/oder C3 und die primäre OH-Gruppe an Position C6 nur teilweise zu Aldehydgruppen oxidiert sind.

3. Polysaccharid nach Anspruch 1 oder 2, worin zusätzlich Carboxylgruppen an der Position C6 der Anhydroglucoseeinheiten ausgebildet sind.

4. Polysaccharid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin zusätzlich Carboxylgruppen an den Positionen C2 und/oder C3 der Anhydroglucoseeinheiten ausgebildet sind.

5. Polysaccharid nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das Polysaccharid Stärke ist.

6. Polysaccharid nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das Polysaccharid Cellulose ist.

7. Verfahren zur Herstellung des Polysaccharids gemäß einem der Ansprüche 1–6, die folgenden Schritte umfassend:

das Oxidieren eines Polysaccharids mit Anhydroglucoseeinheiten mit sekundären OH-Gruppen an den Positionen C2 und C3 und primären OH-Gruppen an der Position C6 in der Gegenwart eines Diter

nitroxyls, unter Erhalt eines Polysaccharids mit Aldehydfunktionen an Position C6, und das Oxidieren des so erhaltenen Polysaccharids in der Gegenwart von Natriumperodat unter Erhalt eines Polysaccharids mit Aldehydfunktionen an den Positionen C2 und/oder C3 sowie an Position C6.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin das Ditertiäralkylnitroxyl 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidin-N-Oxid (TEMPO) oder ein Derivat hiervon ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, worin das TEMPO-Derivat 4-Hydroxy-TEMPO oder 4-Acetamido-TEMPO ist.

10. Cellulosischer Faserstoff, das Polysaccharid gemäß Anspruch 6 enthaltend.

11. Papier oder Nonwoven, das ein Polysaccharid gemäß einem der Ansprüche 1–6 oder den cellulosischen Faserstoff gemäß Anspruch 10 umfasst.

12. Papier gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Tissuepapier ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen