

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 199 402 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

24.04.2002 Patentblatt 2002/17

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

(21) Anmeldenummer: **01120456.7**

(22) Anmeldetag: **28.08.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.10.2000 DE 10051317**

(71) Anmelder: **Degussa AG**

40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Jakob, Harald, Dr.**

63594 Hasselroth (DE)

- **Kunz, Ulrike, Dr.**

63571 Gelnhausen (DE)

(54) **Verfahren zum Delignifizieren und/oder Bleichen von Faserstoffen**

(57) Diese Erfindung betrifft Übergangsmetallkomplex-Verbindungen polydentater Liganden mit verbesserter Delignifizierungs- und Bleichleistung. Diese polydentaten Liganden sind organische Liganden, welche in wässriger Lösung und in Gegenwart von Luftsauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid einen Komplex mit einem Übergangsmetall, insbesondere Cobalt bilden, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexe ein- oder mehrkernig sind und diese unter Verwendung von Persauerstoff-

verbindungen bessere Delignifizierungs- und Bleichleistungen aufweisen als herkömmliche Übergangsmetallkomplex-Verbindungen.

Ein Delignifizierungs- und Bleichverfahren in dem diese Übergangsmetallkomplex-Verbindungen mit polydentaten Liganden mit verbesserter Delignifizierungs- und Bleichleistung als Katalysatoren eingesetzt werden ist auch beschrieben.

EP 1 199 402 A2

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Übergangsmetallkomplexe mit polydentaten Liganden zur Verstärkung der Bleich- und Delignifizierungswirkung von Persauerstoffverbindungen, deren Anwendung und ein Verfahren zur Delignifizierung von Faserstoffen.

[0002] Als Faserstoffe werden nachfolgend alle ligninhaltigen Fasern bezeichnet, die entweder durch den Prozess der Holzstofferzeugung oder der Zellstofferzeugung mechanisch und/oder chemisch vorbehandelt wurden oder die als chemisch oder mechanisch unbehandelte Naturfasern diesem Verfahren unterworfen werden. Die Fasern können auch mehrere chemische und/oder mechanische Verfahrensstufen durchlaufen haben, beispielsweise einen Zellstoffaufschluss und eine erste delignifizierende Behandlung nach dem Aufschluss.

[0003] Ligninhaltige Fasern aus Holz oder aus Einjahrespflanzen sollen für die meisten Verwendungszwecke möglichst vom Lignin befreit sein. Außerdem sollen die Fasern hohe Weißgrade aufweisen, vorzugsweise 90% ISO. Diese hohen Weißgrade werden nur erreicht, wenn Lignin weitestgehend aus der Faser oder von der Faseroberfläche entfernt ist. Mit Elementarchlor und anderen chlorhaltigen Bleichchemikalien konnten ligninhaltige Fasern in der Vergangenheit 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 Bleichmittel, wie z.B. Sauerstoff und sauerstoffhaltige Chemikalien eingesetzt, die die Fasern auf möglichst hohe Weißgrade aufhellen sollen (Elementarchlorfreie Bleiche (ECF-Bleiche) und Totalchlorfreie Bleiche (TCF-Bleiche)). Um annähernd die gleiche Wirkung wie mit chlorhaltigen Bleichmitteln zu erzielen, müssen drastischere Bedingungen, wie z.B. höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten gewählt werden. Nachteilig bei den sauerstoffhaltigen Bleichmitteln ist, dass die Reaktionsmechanismen dieser Chemikalien weitaus weniger selektiv sind als es bei Chlor oder chlorhaltigen Chemikalien der Fall ist, sodass die Delignifizierung bzw. Bleiche mit einer größeren Schädigung der Cellulose einhergeht. Es besteht daher ein großer Bedarf an Verfahren und damit auch an Chemikalien, die selektiv und schonend das nach dem Aufschluß noch vorhandene Restlignin oxidativ abbauen.

[0005] Zu den chlorfreien Bleichmitteln, die zu diesem Zweck in der Zellstoffindustrie eingesetzt werden, gehört auch Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxid wird vor allem aus Umweltschutzgründen eingesetzt. Es ist teurer als chlorhaltige Bleichmittel und deutlich weniger selektiv. Aus diesen Gründen wird Wasserstoffperoxid unter möglichst milden Bedingungen bislang dort eingesetzt, wo Faserstoffe aufgehellt, aber nicht delignifiziert werden. Bei verschärften Reaktionsbedingungen, z.B. erhöhter Temperatur, erhöhtem Chemikalieneinsatz und/oder verlängerter Reaktionsdauer kommt es zwar zu einem gewissen Abbau noch vorhandenen Restlignins, aber dies ist begleitet von einer verstärkten Schädigung der Faser und Ausbeuteverlusten. Besonders unerwünscht ist, dass die unselektive Reaktion des Wasserstoffperoxids die Cellulose angreift, so dass die Festigkeit der Faser deutlich reduziert wird.

[0006] Um die aufhellende Wirkung des Wasserstoffperoxids möglichst wirksam zu nutzen, werden seit Längerem Katalysatoren gesucht, die die zahlreichen unselektiven Nebenreaktionen unterdrücken und dadurch mehr Wasserstoffperoxid für das Entfernen chromophorer Gruppen verfügbar machen und/oder Wasserstoffperoxid für die Delignifizierung aktivieren. Zu diesem Zweck wurden immer wieder Stoffe eingesetzt, die beispielsweise für die bleichende bzw. aufhellende Anwendung in Waschmitteln beschrieben wurden. 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 ist darin begründet, dass sich die chemische Struktur der hartnäckigen 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 bisher bekannten Verfahren, so das beispielsweise in der DE 19 620 241, der WO 97/44520 und der WO 99/64156 beschriebene, verwenden Mangan- bzw. Eisen-Komplexe als Katalysatoren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen. Diesen Verbindungen ist nachteilig, dass sie synthetisch nur schwer zugänglich sind. Zudem zeigen sie deutlich eine H_2O_2 -zersetzende Wirkung (Katalase-Aktivität), was darin resultiert, dass nur definierte Mengen der Übergangsmetallkomplex-Verbindungen eingesetzt werden können.

[0008] Eine Erhöhung der Katalysatormenge führt also nicht zur Erhöhung der Bleichwirkung (siehe DE 19 620 241, Beispiel 3), sondern zur Zersetzung des Wasserstoffperoxids, welches dadurch der Bleiche entzogen wird. Die Folge sind schlechtere Weißgrade bzw. erhöhte Kappazahlen und eine erhebliche Schädigung der Fasermasse. Nachteilig ist diesen Verbindungen weiterhin, dass sie unter den Bleichbedingungen (mindestens pH 10, 80°C) zerfallen. Diese Instabilität der Komplexe während der Bleiche äußert sich in einer portionsweisen Zugabe des Katalysators wie in APPITA Annual Conference 1999, Seiten 455 bis 461 explizit beschrieben. Diese Verfahrensweise ist zwar im Labormaßstab möglich, aber industriell nicht nutzbar, da zusätzliche Mischaggregate in den Bleichtürmen nicht integriert werden können.

[0009] In Anbetracht des vorstehend angeführten und diskutierten Standes der Technik liegt der Erfindung die Auf-

gabe zugrunde, ein Verfahren zur verbesserten und selektiven Delignifizierung und/oder Bleiche von ligninhaltigen Faserstoffen unter Verwendung persauerstoffhaltiger und damit umweltfreundlicher Chemikalien zu entwickeln.

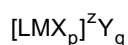
[0010] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass bestimmte Übergangsmetallkomplex-Verbindungen mit polydentaten Liganden die Delignifizierungs- und Bleichleistung bisher bekannter katalytischer Systeme deutlich über-
treffen. Eine Erhöhung der Katalysatormenge führt dabei zur Erhöhung der Bleichwirkung und nicht wie bei herkömm-
lichen katalytischen Systemen zur unkontrollierten Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Die Folge sind bessere
Weißgrade bzw. erniedrigte Kappazahlen und eine Schonung der Fasermasse.

[0011] Gegenstand dieser Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Delignifizieren und/oder Bleichen von Faser-
stoffen mit

a) einer wässrigen Suspension von Fasern, die eine Stoffdichte von 3% bis 40% aufweisen;

b) einer Persauerstoffverbindung, die mit 0,1% bis 10%, bezogen auf die absolut trockene Fasermasse, eingesetzt
wird; und mit

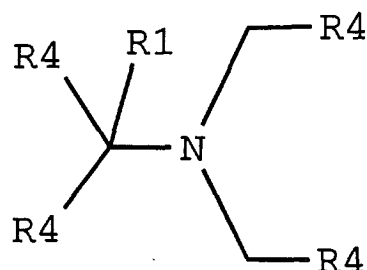
c) einem einkernigen Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel (1),



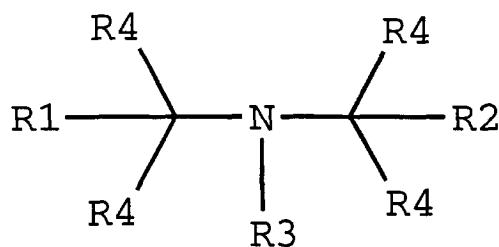
Formel (1)

wobei

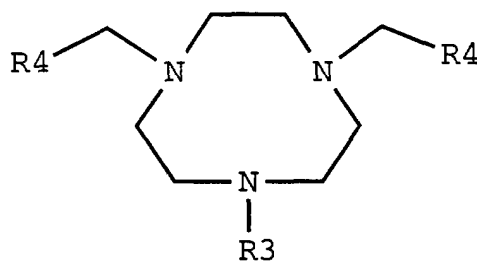
L ein polydentater Ligand der allgemeinen Formel (a), (b), (c) oder (d) ist,



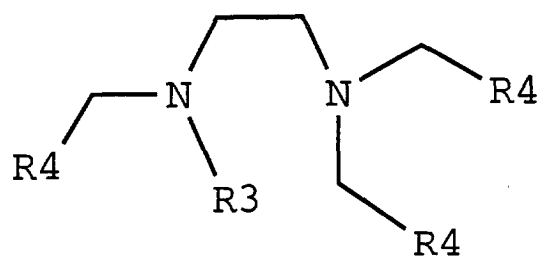
Formel (a)



Formel (b)



Formel (c)



Formel (d)

in der

- R1, R2, und R3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Arylalkylrest stehen;
- R4 unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls N-substituierten linearen, verzweigten oder cyclischen Aminoalkylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest wie Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrimidyl, Triazolyl oder Chinolyl steht;
- M ist ein Übergangsmetallion, vorzugsweise Eisen in den Oxidationsstufen (II) bis (V); Mangan in den Oxidationsstufen (II) bis (VII); oder Cobalt in den Oxidationsstufen (II) bis (IV); wobei Cobalt bevorzugt in der Oxidationsstufe (II) oder (III) vorliegt;
- X ist eine koordinierte Spezies (neutral oder anionisch), wie z.B. CH_3CN , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , H_2O , OH^- , HOO^- , OCN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , NO , O_2^{2-} , O_2^{2-} ;
- Y ist ein Gegenion oder Gegenmolekül, wie z.B. ClO_4^- , Br^- , Cl^- , PF_6^- , NO_3^- , BPh_4^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- oder Mischungen hiervon;
- p ist eine ganze Zahlen von 0 bis 4;
- z ist eine Komplexladung (+/0/-);
- q ist $z/[\text{Ladung von Y}]$;

oder mit

d) anstatt (c), einem mehrkernigen Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel (2),



wobei

- L ein Ligand der allgemeinen Formel (a), (b), (c) oder (d) ist;
- Co für Cobalt in den Oxidationsstufen (II) bis (IV) oder Mischungen dieser Oxidationsstufen steht, wobei die Oxidationsstufen (II) und (III) besonders bevorzugt sind;
- X, Y, z und q sind wie für die Formel (1) beschrieben;
- m und n sind ganze Zahlen von 2 bis 4; und
- p ist eine ganze Zahl von 0 bis 12;

wobei der Übergangsmetallkomplex (c) oder (d) in einer Menge von 10 ppm bis 5000 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern, eingesetzt wird.

[0012] Besonders bevorzugt sind Komplexverbindungen der Formel (2), in der $\text{X} = \text{O}_2^{2-}$ und $m, n = 2$ und $p = 1$ sind.

[0013] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Liganden der Formel (a) sind:

- N,N-Bis(2-aminoethyl)propan-1,2,3-triamin;
- N,N-Bis(2-aminoethyl)-2-methylpropan-1,2,3-triamin;
- N,N-Bis(2-aminoethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin;
- N,N-Bis(2-aminoethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan;
- N,N-Bis[2-(N,N-dialkyl)aminoethyl]-bis(pyridin-2-yl)methylamin;
- N,N-Bis[2-(N,N-dialkyl)aminoethyl]-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan;

N,N-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-bis(pyridin-2-yl)methylamin (N4Py);
N,N-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-1-aminoethan (MeN4Py); und
N,N-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1-bis(pyridin-2-yl)-2-phenyl-1-aminoethan.

[0014] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Liganden der Formel (b) sind:

N-[2-Amino-1-(aminomethyl)ethyl]propan-1,2,3-triamin;
Bis[di(pyridin-2-yl)methyl]amin;
Bis[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]amin;
N-Methyl-bis[di(pyridin-2-yl)methyl]amin; und
N-Methyl-bis[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]amin.

[0015] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Liganden der Formel (c) sind:

1,4-Bis(2-aminoethyl)-1,4,7-triazacyclononan;
1,4-Bis[2-(N,N-dialkyl)aminoethyl]-1,4,7-triazacyclononan;
1,4-Bis(2-aminoethyl)-7-methyl-1,4,7-triazacyclononan;
1,4-Bis[2-(N,N-dialkyl)aminoethyl]-7-methyl-1,4,7-triazacyclononan;
1,4-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan; und
1-Methyl-4,7-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,4,7-triazacyclononan.

[0016] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Liganden der Formel (d) sind:

N,N,N'-Tris(2-aminoethyl)ethylen-1,2-diamin;
N,N-Bis(2-aminoethyl)-N'-(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin;
N,N,N'-Tris(2-aminoethyl)-N'-methylethylen-1,2-diamin;
N,N-Bis(2-aminoethyl)-N'-methyl-N'-(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin;
N,N,N'-tris(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin;
N,N,N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin;
N-Methyl-N,N',N'-tris(pyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin; und
N-Methyl-N,N',N'-tris(3-methylpyridin-2-ylmethyl)ethylen-1,2-diamin.

[0017] In einem ersten Aspekt der Erfindung, werden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen polydentater Liganden mit verbesserter Delignifizierungs- und Bleichleistung beschrieben. Diese polydentaten Liganden sind organische Liganden, welche in wässriger Lösung und in Gegenwart von Luftsauerstoff und/oder Wasserstoffperoxid einen Komplex mit einem Übergangsmetall, insbesondere Cobalt bilden, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexe ein- oder mehrkernig sind und diese unter Verwendung von Persauerstoffverbindungen bessere Delignifizierungs- und Bleichleistungen aufweisen als herkömmliche Übergangsmetallkomplex-Verbindungen.

[0018] Die hier beschriebenen Übergangsmetallkomplex-Verbindungen mit polydentaten Liganden werden auch als Bleichkatalysatoren bezeichnet. Mit polydentaten Liganden sind hier Liganden gemeint die mindestens 4 oder mehr Heteroatome (sogenannte Donoratome), bevorzugt Stickstoff, aufweisen, welche an das Übergangsmetallion koordinieren können. Bevorzugt sind pentadentate Liganden. Besonders bevorzugt werden in der vorliegenden Erfindung pentadentate N-Donorliganden eingesetzt.

[0019] In einem zweiten Aspekt wird ein Delignifizierungs- und Bleichverfahren beschrieben in dem diese Übergangsmetallkomplex-Verbindungen mit polydentaten Liganden mit verbesserter Delignifizierungs- und Bleichleistung als Katalysatoren eingesetzt werden. Es wurde dabei erwiesen, dass einkernige Übergangsmetallkomplex-Verbindungen der allgemeinen Formel (1), insbesondere die für die Tieftemperaturbleiche von Textilgewebe in EP 0 909 809 sowie WO 00/12667 beschriebenen einkernigen Komplexe der Formel (1a) mit dem pentadentaten Liganden N4Py und Derivaten hiervon, als Bleichkatalysator in der Faserstoffbleiche nützlich sind und dort angewendet werden können.

[0020] Darüber hinaus wurde gefunden, dass auch mehrkernige, insbesondere zweikernige Cobalt-Komplexe mit polydentaten Liganden der allgemeinen Formel (2) Persauerstoffverbindungen für die Delignifizierung bzw. oxidative Bleiche von Faserstoffen aktivieren.

[0021] Es wurde gefunden, dass bei Einsatz von den bekannten Eisen- oder Mangan-Komplexen der Formel (1a), insbesondere mit dem Liganden N4Py und Derivaten hiervon, in der Zellstoffbleiche bzw. Delignifizierung mit Wasserstoffperoxid eine verbesserte Wirkung im Vergleich zum Referenzversuch ohne Katalysatorzusatz erzielt werden kann.

[0022] Es wurde weiterhin gefunden, dass ein Cobalt-Komplex der Formel (1a) erhalten werden kann, wenn man den literaturbekannten Liganden N4Py [M. Lubben, A. Meetsma et al., Angew. Chem. 1995, 107, 1610, EP 0 909 809, WO 95/34628] wie in WO 00/12667 beschrieben, anstelle des Eisen(II)-Salzes mit einem entsprechenden Cobalt(II)

-Salz umgesetzt. Dieser Cobalt-haltige Komplex zeigt im Bleichversuch einen deutlich besseren Effekt als die erwähnte Eisen- oder Mangan-Verbindung.

[0023] Die Einführung von Cobalt als Übergangsmetallion auf oben beschriebenen Wege erscheint dem Fachmann jedoch nicht zweckgemäß. In Anlehnung an Literaturverfahren zur Umsetzung von Cobalt(II)-Salzen mit polydentaten Liganden [G. A. Lawrance, T. M. Manning et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1992, 1635; G. A. Lawrance, M. A. O'Leary et al. Aust. J. Chem. 1988, 41, 1533; D. A. Buckingham, P. J. Cresswell et al., Inorg. Chem. 1975, 14, 1485] gelangt man mit dem Liganden N4Py bzw. Derivaten hiervon zu einem zweikernigen Cobalt-Komplex mit einer μ -Peroxobrücke (μ -O₂) analog Formel (2a), wobei X = O₂²⁻ ist. Diese Verbindungsklasse, die bislang nicht beschrieben ist, liefert in der Zellstoffbleiche bzw. Delignifizierung im Vergleich zu den nach WO 00/12667 hergestellten einkernigen Verbindungen der Formel (1a), insbesondere zum erwähnten Cobalt-Komplex der Formel (1a), bessere Ergebnisse (siehe Tabelle 1).

[0024] Peroxo-Verbindungen mit einer Struktur gemäß Formel (2), in der X = O₂²⁻ ist, können allgemein durch Umsetzung des polydentaten Liganden oder seines Salzes (im "Eintopfverfahren", siehe Beispiel 2), gelöst in entsprechenden Lösungsmitteln wie Methanol, Wasser oder Gemischen hiervon, mit Cobalt(II)-Salzen und anschließender Luftoxidation hergestellt werden. Die mit diesen Verbindungen in der Zellstoffbleiche bzw. Delignifizierung erzielten Ergebnisse übertreffen den eingangs diskutierten Stand der Technik.

[0025] Die erfindungsgemäße Verwendung der Übergangsmetallkomplex-Verbindungen besteht im Wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Die wässrige Fasermasse enthält bereits den erfindungsgemäßen Bleichkatalysator. Die Persauerstoffverbindung kann bevorzugt separat, sowie in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung zur wässrigen Fasermasse zugegeben werden. Vorzugsweise, kann der Bleichkatalysator gegebenenfalls mit anderen Bleichadditiven, wie z.B. Natronlauge in die wässrige Fasermasse eingeknetet werden.

[0026] Alternativ, kann der Bleichkatalysator auch "in situ" hergestellt werden, durch separate Zugabe des Metallsalzes und des Liganden oder seines Salzes zur wässrigen Lösung der Bleichadditive, welche anschließend in die Fasermasse eingemischt wird. Bei solch einem "in-situ" Verfahren muß der Bleichkatalysator nicht isoliert werden.

[0027] Mit diesen erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen, die in Konzentrationen von 10 ppm bis 5000 ppm, bevorzugt 50 ppm bis 3000 ppm, vorzugsweise 200 ppm bis 2000 ppm, und besonders bevorzugt 200 ppm bis 1500 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern eingesetzt werden, kann aber überraschenderweise die Delignifizierung von Fasern mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber der bekannten, nur aufhellenden Peroxid-Stufe deutlich gesteigert werden, wobei die Cellulose nur geringfügig abgebaut wird. Besonders erstaunlich ist es, dass diese Steigerungsraten bei eher geringen Restligningehalten erreicht werden, wo erfahrungsgemäß besonders schwer abbaubare, stark kondensierte und damit wenig reaktive Ligninstrukturen vorliegen.

[0028] Diese enorme Delignifizierung und/oder Bleiche wird erreicht, indem die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe und Verfahrensbedingungen eingehalten werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf unterschiedlichste Fasertypen anwendbar, so auf mechanisch und/oder chemisch vorbehandelte Fasern einschließlich Altpapierfasern, aber auch auf unbehandelte Naturfasern.

[0030] Als Persauerstoffverbindung können Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid-freisetzende Verbindungen, aber auch organische oder anorganische Persäuren oder deren Salze, zum Beispiel Peressigsäure, Peroxymonoschwefelsäure oder Percarbonsäure und deren Salze, eingesetzt werden. In einer Delignifizierungsstufe können Mischungen verschiedener Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden. Damit ist eine Abstimmung auf spezielle Verfahrenserfordernisse möglich.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren ist in einem weiten Stoffdichtebereich anwendbar (Stoffdichte ist gleich Anteil absolut trockener (atro) Fasermasse am Gesamtgewicht). Die Stoffdichte kann zwischen 3% und 40% betragen, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 10% und 15% Stoffdichte.

[0032] Um eine optimale Delignifizierungs- beziehungsweise Bleichwirkung zu erreichen, sollten zwischen 0,1% und 10%, vorzugsweise jedoch zwischen 0,3% und 6% einer Persauerstoffverbindung eingesetzt werden, jeweils bezogen auf die zu delignifizierende, absolut trockene (atro) Fasermasse.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt ausgezeichnete Delignifizierungs beziehungsweise Bleichergebnisse, wenn zwischen 10 ppm bis 5000 ppm, bevorzugt 50 ppm bis 3000 ppm, vorzugsweise 200 ppm bis 2000 ppm, und besonders bevorzugt zwischen 200 ppm und 1500 ppm des erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexes, bezogen auf absolut trockene (atro) Fasermasse eingesetzt werden. Der Abbau des Restlignins erfolgt sehr effizient, wenn der pH-Wert zu Beginn der Reaktion über 10, vorzugsweise über 11 liegt.

[0034] Die Reaktionstemperatur kann in Abhängigkeit von dem jeweiligen Faserrohstoff in einem weiten Bereich gewählt werden. Zwischen 20°C und 130°C, vorzugsweise jedoch zwischen 40°C und 110°C lassen sich die meisten Fasern delignifizieren. Besonders bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 50°C und 98°C, weil hier unter milden Bedingungen noch sehr selektiv delignifiziert wird, und dies bei relativ kurzen Reaktionszeiten.

[0035] Die Reaktionsdauer kann, in Abstimmung mit der Reaktionstemperatur ebenfalls in einem weiten Bereich, zwischen 5 und 240 Minuten (min) gewählt werden. Bevorzugt wird jedoch eine Reaktionsdauer von 30 bis 150 min. Besonders weitgehend ist die Delignifizierung, wenn das Verfahren über eine Zeitspanne von 45 bis 120 min angewandt wird. Diese Reaktionszeiten sind kürzer als bei üblichen Peroxid-Stufen.

[0036] Die erfindungsgemäß zur Delignifizierung und/oder Bleiche eingesetzten Übergangsmetallkomplexe verbessern nicht nur die Wirkung einer einfachen Peroxid-Stufe, sie steigern auch die Delignifizierung beziehungsweise Bleiche einer Sauerstoff-Stufe, die unter Zusatz von Peroxid durchgeführt wird. Wird mit Zusatz von Sauerstoff gebleicht, werden besonders gute Ergebnisse erreicht, wenn ein Überdruck zwischen 0,15 MPa und 1,5 MPa angewandt wird. Besonders bevorzugt wird ein Reaktionsdruck von 0,2 MPa bis 0,9 MPa angewandt.

[0037] Die Komplexierung von Übergangsmetallionen wirkt sich vorteilhaft aus. Eingesetzt werden vorzugsweise Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMPA) oder Poly- α -hydroxyacrylsäure, die auch bei höheren pH-Werten stabil sind. Zusätzlich oder alternativ können Wasserglas und/oder Magnesiumsulfat eingesetzt werden.

[0038] Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einigen Ausführungsbeispielen beschrieben:

[0039] Für die Untersuchungen zu den katalysierten Delignifizierungsstufen mit Peroxid, und gegebenenfalls auch mit sauerstoffhaltigen Chemikalien, wurde ein Kraftzellstoff (Nadelholz, Fichte / Kiefer, Kappazahl 24,0) verwendet, der zuvor einer sauren Wäsche (1,7% H_2SO_4 , 70°C, 3% Stoffdichte, Verweilzeit 0,5 Stunden (h)) unterzogen und dann wie folgt charakterisiert wurde:

Kappazahl: 23,5

Weißgrad: 30,5% ISO

Viskosität: 32,3 mPa*s

[0040] Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 10% Stoffdichte, einer Reaktionstemperatur von 80°C und einer Reaktionszeit von 90 min durchgeführt. Angaben in "%" beziehen sich auf die Menge an absolut trockenen (atro) Fasern. Die Analysen wurden nach folgenden Standards durchgeführt:

[0041] Die Kappazahl wurde nach Zellcheming-Vorschrift Merkblatt IV/37/80 ermittelt. Die Viskosität der Zellstoffe wurde nach TAPPI-Vorschrift T230 om-82 bestimmt. Der Weißgrad wurde mit einem Elrepho 2000 (Fa. Datacolor) gemessen.

[0042] Die Erfindung soll durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht werden, ohne einschränkend zu wirken.

Beispiel 1

Synthese von $\{[\text{Co}(\text{N4Py})]_2\text{O}_2\}\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2$, nachfolgend als $(\text{Co-N4Py})_2(\mu\text{-O}_2)$ bezeichnet

[0043] Zu einer Lösung von 925 Milligramm (mg) (3,89 mmol) $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,09 Gramm (g) (7,78 mmol) Natriumperchlorat-Monohydrat in 10 Milliliter (ml) Wasser wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,43 g (3,89 mmol) des Liganden N4Py in wenig Methanol (ca. 5 ml) gegeben. Anschließend wurde in die Reaktionslösung während 2 h mäßig Luft eingeleitet. Es fiel sofort ein rotbrauner Feststoff aus. Das Produkt wurde abfiltriert und an Luft getrocknet. Man erhielt 2,07 g (92%) $(\text{Co-N4Py})_2(\mu\text{-O}_2)$ als rotbraunes Pulver.

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{O}_{10}$ (1154,6 g/mol)				
Berechnet	C 47,85	H 3,67	N 12,13	Co 10,2
Gefunden	C 47,74	H 3,72	N 11,73	Co 9,9

Beispiel 2

Synthese von $(\text{Co-N4Py})_2(\mu\text{-O}_2)$ im "Eintopfverfahren"

[0044] Eine Lösung von 476 mg (2,00 mmol) $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und 1,54 g (2,00 mmol) N4Py-4HClO₄ in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) wurde bis pH > 7 mit 2,5 M wässrige NaOH-Lösung versetzt. Man leitete dann während 2 h mäßig Luft durch die Reaktionslösung. Anschließend wurde im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt, der rot-kristalline Feststoff abfiltriert und dieser an Luft getrocknet (820 mg, 71%).

Beispiele 3 - 16

[0045] Zu 30 g atro Zellstoff wurden die Chemikalien derart zugegeben, dass zuerst eine wässrige Lösung der Additive und des Katalysators eingemischt wurde. Anschließend stellte man mit NaOH den für die Reaktion notwendigen pH-Wert ein. Danach wurde die entsprechende Menge Wasserstoffperoxid eingeknetet und der pH-Wert gemessen. Die Probe wurde dann in einem Polyethylen-Beutel (PE-Beutel) im Wasserbad temperiert. Die Ergebnisse ohne (Vergleichsbeispiel A) und mit Bleichkatalysator ((Co-N4Py)₂(μ-O₂), (Co-MeN4Py)₂(μ-O₂); Co-N4Py(CH₃CN) sowie Fe-MeN4Py(CH₃CN)) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiele A - G

[0046] Zu 30 g atro Zellstoff wurden die Chemikalien derart zugegeben, dass zuerst eine wässrige Lösung der Additive und des Katalysators eingemischt wurde. Anschließend stellte man mit NaOH den für die Reaktion notwendigen pH-Wert ein. Danach wurde die entsprechende Menge Wasserstoffperoxid eingeknetet und der pH-Wert gemessen. Die Probe wurde dann in einem PE-Beutel im Wasserbad temperiert. Die Ergebnisse mit den ausgewählten Vergleichskatalysatoren (VK) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiel/ Vergleichs- beispiel	Katalysator Typ	[ppm]	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Rest- H ₂ O ₂ [%]	Kappazahl
nach saurer Wäsche		-				23,5
A		-	4,0	2,0	2,04	14,7
3	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	70	4,0	2,0	1,94	13,6
4	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	200	4,0	2,0	1,64	12,3
5	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	600	4,0	2,0	1,04	10,3
6	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	1000	4,0	2,0	0,52	9,5
7	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	1000	4,0	2,5	0,07	8,4
8	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	1000	4,0	3,0	<0,01	8,4
9	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	1500	4,0	2,0	0,38	8,6
10	(Co-N4Py) ₂ (μ-O ₂)	2000	4,0	2,0	0,13	8,3
B	VK 1	33	4,0	2,0	1,32	14,7
C	VK 1	100	4,0	2,0	0,31	14,2
D	VK 1	167	4,0	2,0	0	13,7
E	VK 2	70	4,0	2,0	0,33	10,9
F	VK 2	100	4,0	2,0	0,14	9,9
G	VK 2	150	4,0	2,0	0	9,8
11	Co-N4Py(CH ₃ CN)	200	4,0	2,0	1,45	13,0
12	Co-N4Py(CH ₃ CN)	600	4,0	2,0	0,57	11,2
13	Fe-MeN4Py(CH ₃ CN)	150	4,0	2,0	1,04	13,4
14	Fe-MeN4Py(CH ₃ CN)	300	4,0	2,0	0,44	12,5
15	(Co-MeN4Py) ₂ (μ-O ₂)	150	4,0	2,0	1,39	12,5
16	(Co-MeN4Py) ₂ (μ-O ₂)	1200	4,0	2,0	0,64	8,8

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel/ Vergleichs- beispiel	Weißgrad [% ISO]	Viskosität [mPa*s]	Δ Kappa zu A	Delignifizierung [%]
nach saurer Wäsche	30,5	32,3		
A	51,8	26,2	-	37,4
3	ng	ng	1,1	42,1
4	ng	ng	2,4	47,7
5	56,6	22	4,4	56,2
6	55,9	21,6	5,2	59,6
7	57,4	19,5	6,3	64,3
8	56,9	19,2	6,3	64,3
9	55,9	20,8	6,1	63,4
10	54,3	19,8	6,4	64,7
B	ng	ng	0,0	37,4
C	ng	23,4	0,5	39,6
D	ng	ng	1,0	41,7
E	23,9	23,9	3,8	53,6
F	18,1	18,1	4,8	57,9
G	16,1	16,1	4,9	58,3
11	ng	ng	1,7	44,7
12	54,8	ng	3,5	52,3
13	ng	ng	1,3	43,0
14	ng	ng	2,2	46,8
15	ng	ng	2,2	46,8
16	ng	ng	5,9	62,6

VK 1 = $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ VK 2 = Katalysator K2 aus WO 97/44520 ($\text{Mn-TMTACN}(\mu\text{-O})_3$)

ng = nicht gemessen

[0047] Tabelle 1 zeigt deutlich, dass durch den Einsatz der Katalysatoren $(\text{Co-N4Py})_2(\mu\text{-O}_2)$ und $(\text{Co-MeN4Py})_2(\mu\text{-O}_2)$ Steigerungsraten in der Delignifizierung von bis zu 65% erzielt werden können, was die Delignifizierungs- und Bleichleistung des Vergleichskatalysators $\text{Mn-TMTACN}(\mu\text{-O})_3$ (VK 2) deutlich übertrifft. Mit den für die Tieftemperaturbleiche von Textilgewebe in EP 0 909 809 sowie WO 00/12667 beschriebenen einkernigen Komplexen $\text{Co-N4Py}(\text{CH}_3\text{CN})$ und $\text{Fe-MeN4Py}(\text{CH}_3\text{CN})$ konnte die Delignifizierungsleistung gegenüber dem Referenzversuch ebenfalls bis zu 52% gesteigert werden. Eine Erhöhung der Katalysatormenge führte bei den erfindungsgemäßen katalytischen Systemen im Vergleich zum VK $\text{Mn-TMTACN}(\mu\text{-O})_3$ zur Erhöhung der Bleichwirkung und nicht zur unkontrollierten

Zersetzung des Wasserstoffperoxids.

Beispiele 17 - 18

[0048] Der Ligand oder sein Salz und das entsprechende Übergangsmetallsalz wurden in Wasser gelöst und zu einer wässrigen Lösung von MgSO_4 , DTPA und NaOH gegeben. Diese Lösung knetete man in 30 g atro Zellstoff ein. Anschließend wurde die entsprechende Menge Wasserstoffperoxid eingemischt und der pH-Wert gemessen. Der so präparierte Zellstoff wurde dann im PE-Beutel im Wasserbad temperiert. Die Ergebnisse ohne Ligandzusatz (Vergleichsbeispiel A) und mit dem Liganden N4Py bzw. seinem Salz sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel H

[0049] In einem weiteren Versuch wurde analog verfahren, jedoch wurde der Ligand bzw. sein Salz alleine, d.h. ohne Zusatz von Übergangsmetallsalz eingesetzt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel/ Vergleichs- beispiel	Katalysator [ppm]	H ₂ O ₂ [%]	NaOH [%]	Rest-H ₂ O ₂ [%]	Kappazahl
nach saurer Wäsche	-				23,5
A	-	4,0	2,0	2,04	14,7
17	1147 (N4Py*4HClO ₄) + 353 (CoCl ₂ *6H ₂ O)	4,0	2,0	0,46	9,3
18	1995 (N4Py*4HClO ₄) + 615 (CoCl ₂ *6H ₂ O)	4,0	2,0	0,11	8,2
H	1147 (N4Py*4HClO ₄)	4,0	2,0	2,39	15,4

Tabelle 2 (Fortsetzung)

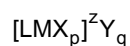
Beispiel/ Vergleichs- beispiel	Weißgrad [% ISO]	Viskosität [mPa*s]	ΔKappa zu A	Delignifizierung [%]
nach saurer Wäsche	30,5	32,3		
A	51,8	26,2	-	37,4
17	ng	21,5	5,4	60,4
18	ng	19,3	6,5	65,1
H	ng	27,6	-0,7	34,5

ng = nicht gemessen

Patentansprüche

1. Verfahren zum Delignifizieren und/oder Bleichen von Faserstoffen mit

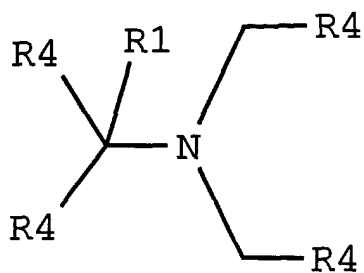
- einer wäßrigen Suspension von Fasern, die eine Stoffdichte von 3% bis 40% aufweisen;
- einer Persauerstoffverbindung, die mit 0,1% bis 10%, bezogen auf die absolut trockene Fasermasse, eingesetzt wird; und mit
- einem einkernigen Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel (1),



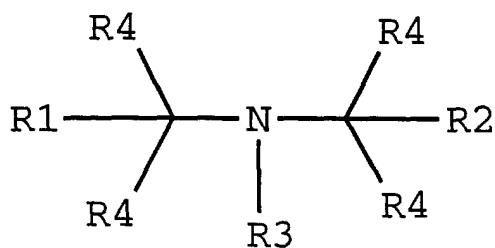
Formel (1)

wobei

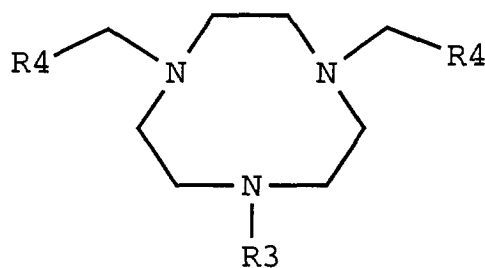
L ein polydentater Ligand der allgemeinen Formel (a), (b), (c) oder (d) ist,



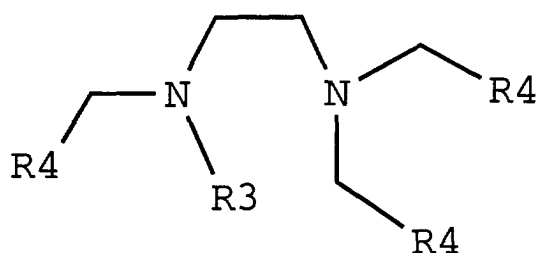
Formel (a)



Formel (b)



Formel (c)



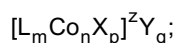
Formel (d)

- R1, R2, und R3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Arylalkylrest stehen;
- R4 unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls N-substituierten linearen, verzweigten oder cyclischen Aminoalkylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest wie Pyridyl, Pyrazinyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrimidyl, Triazolyl oder Chinolyl steht;
- M ist ein Übergangsmetallion, vorzugsweise Eisen in den Oxidationsstufen (II) bis (V); Mangan

- in den Oxidationsstufen (II) bis (VII); oder Cobalt in den Oxidationsstufen (II) bis (IV); wobei Cobalt bevorzugt in der Oxidationsstufe (II) oder (III) vorliegt;
- X ist eine koordinierte Spezies (neutral oder anionisch), wie z.B. CH_3CN , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , H_2O , OH^- , HOO^- , OCN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_3^- , NO_2^- , NO , O^{2-} , O_2^{2-} ;
- Y ist ein Gegenion oder Gegenmolekül, wie z.B. ClO_4^- , Br^- , Cl^- , PF_6^- , NO_3^- , BPh_4^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- oder Mischungen hiervon;
- p ist eine ganze Zahlen von 0 bis 4;
- z ist eine Komplexladung (+/0/-);
- q ist z/[Ladung von Y];

wobei der Übergangsmetallkomplex in einer Menge von 10 ppm bis 5000 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern, eingesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex in einer Menge von 50 ppm bis 3000 ppm, vorzugsweise 200 ppm bis 2000 ppm, und besonders bevorzugt 200 ppm bis 1500 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (1a) eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (1a), wo M Cobalt(II) oder (III) ist, eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (1b) eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (1b), wo M Cobalt(II) oder (III) ist, eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (1d) eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex "in-situ" hergestellt wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffverbindung mit 0,3% bis 6%, bezogen auf die absolute trockene Fasermasse, eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 98°C liegt.
11. Übergangsmetallkomplex mit der allgemeinen Formel (1b).
12. Anwendung des Übergangsmetallkomplexes gemäß Anspruch 11 als Bleichkatalysator in einem Bleich- und/oder Delignifizierungsverfahren.
13. Anwendung eines Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel (1a), (1c) und (1d) als Bleichkatalysator in einem Bleich- und/oder Delignifizierungsverfahren.
14. Verfahren zum Delignifizieren von Faserstoffen mit
 - a) einer wäßrigen Suspension von Fasern, die eine Stoffdichte von 3% bis 40% aufweisen;
 - b) einer Persauerstoffverbindung, die mit 0,1% bis 10%, bezogen auf die absolut trockene Fasermasse, eingesetzt wird; und mit
 - c) einem mehrkernigen Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel (2),



Formel (2)

wobei

- L ein Ligand der allgemeinen Formel (a), (b), (c) oder (d) ist;
 Co für Cobalt in den Oxidationsstufen (II) bis (IV) oder Mischungen dieser Oxidationsstufen steht, wobei die Oxidationsstufen (II) und (III) besonders bevorzugt sind;
 X, Y, z und q sind wie für die Formel (1) beschrieben;
 m und n sind ganze Zahlen von 2 bis 4; und
 p ist eine ganze Zahl von 0 bis 12;

wobei der Übergangsmetallkomplex in einer Menge von 10 ppm bis 5000 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern, eingesetzt wird.

- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex in einer Menge von 50 ppm bis 3000 ppm, vorzugsweise 200 ppm bis 2000 ppm, und besonders bevorzugt 200 ppm bis 1500 ppm, bezogen auf die Einsatzmenge an absolut trockenen (atro) Fasern eingesetzt wird.
- 20 16. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (2a) eingesetzt wird.
- 25 17. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex der Formel (2c) eingesetzt wird.
- 30 18. Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Übergangsmetallkomplex "in-situ" hergestellt wird.
- 35 19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffverbindung mit 0,3% bis 6%, bezogen auf die absolut trockene Fasermasse, eingesetzt wird.
- 40 20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 98°C liegt.
- 45 21. Übergangsmetallkomplex mit der allgemeinen Formel (2a), wo $X = O_2^{2-}$ ist.
22. Übergangsmetallkomplex mit der allgemeinen Formel (2b) oder (2c), wo $X = O_2^{2-}$ ist.
- 50 23. Übergangsmetallkomplex gemäß den Ansprüchen 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** m und n = 2, und p = 1 ist.
24. Anwendung des Übergangsmetallkomplexes gemäß den Ansprüchen 21 oder 22 als Bleichkatalysator in einem Bleich- und/oder Delignifizierungsverfahren.
- 55 25. Anwendung eines Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel (2d) als Bleichkatalysator in einem Bleich- und/oder Delignifizierungsverfahren.