

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. November 2011 (10.11.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/138366 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21C 5/00 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)
D21H 11/20 (2006.01) C08B 15/02 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/057134

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2011 (04.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10162028.4 5. Mai 2010 (05.05.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JEHN-RENDU,
Christian [FR/CN]; House 3, 418 East Jin Xiu Road, Pu-
dong New Area, Shanghai (CN). LEMAIRE, Hans-Georg
[DE/DE]; Mainstr. 10, 67117 Limburgerhof (DE).
KOCH, Oliver [DE/DE]; In den Backhauswiesen 18,
67157 Wachenheim (DE). HABICHER, Tilo [DE/DE];
Hafenstr. 4a, 67346 Speyer (DE). HAREMZA, Sylke
[DE/DE]; Ringstr. 13, 69151 Neckargemünd (DE).
HOFFMANN, Markus [DE/ES]; C. Vallespir 67, 3°, 2a,
E-08014 Barcelona (ES).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: FIBROUS COMPOSITION FOR PAPER AND CARD PRODUCTION

(54) Bezeichnung : FASERSTOFFZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE PAPIER- UND KARTONHERSTELLUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a novel fibrous composition for paper or card production, which contains an oxidized wastepaper stuff and/or an oxidized mechanical stuff into which 1 to 500 mmol of carboxyl groups per kg and 1 to 200 mmol of aldehyde groups per kg were introduced by oxidation. The invention also relates to paper and card based on such a fibrous composition and also to a process for producing such a paper or card. The invention also relates to the use of oxidized wastepaper stuff and/or oxidized mechanical stuff to improve the retention and drainage properties of a stuff suitable for the production of paper or card. The invention further relates to the use of oxidized wastepaper stuff and/or oxidized mechanical stuff to improve, i.e. enhance, the dry strength of paper and card.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Faserstoffzusammensetzung für die Papier- oder Kartonherstellung, welche einen oxidierten Altpapierstoff und/oder einen oxidierten mechanischen Stoff enthält, in den durch Oxidation 1 bis 500 mmol Carboxylgruppen pro kg und 1 bis 200 mmol Aldehydgruppen pro kg eingeführt wurden. Die Erfindung betrifft auch Papier und Karton auf Basis einer solchen Faserstoffzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Papiers oder Kartons. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von oxidiertem Altpapierstoff und/oder oxidiertem mechanischen Stoff zur Verbesserung der Retention und Entwässerungseigenschaften von einem für die Herstellung von Papier oder Karton geeigneten Stoff. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von oxidiertem Altpapierstoff und/oder oxidiertem mechanischen Stoff zur Verbesserung, d. h. Erhöhung, der Trockenfestigkeit von Papier und Karton.



WO 2011/138366 A1

Faserstoffzusammensetzung für die Papier- und Kartonherstellung

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Faserstoffzusammensetzung für die Papier- oder Kartonherstellung, welche einen oxidierten Altpapierstoff und/oder einen oxidierten mechanischen Stoff enthält. Die Erfindung betrifft auch Papier und Karton auf Basis einer solchen Faserstoffzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Papiers oder Kartons. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung
10 von oxidiertem Altpapierstoff und/oder oxidiertem mechanischen Stoff zur Verbesserung der Retention und Entwässerungseigenschaften von einem für die Herstellung von Papier oder Karton geeigneten Stoff. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von oxidiertem Altpapierstoff und/oder oxidiertem mechanischen Stoff zur Verbesserung, d. h. Erhöhung der Trockenfestigkeit von Papier und Karton.

15

Viele Papiere werden heute unter Verwendung von Altpapierstoff, also einem Papierstoff, der durch Recycling von Altpapier gewonnen wird, bzw. unter Verwendung von mechanischem Stoff hergestellt. Da die Kosten für Altpapierstoff bzw. von mechanischem Stoff wesentlich geringer sind als für frischen Papierstoff, bedeutet eine Erhöhung des Anteils an Altpapierstoff bzw. von mechanischem Stoff in dem zur Papier- bzw. Karton-Herstellung eingesetzten Faser- bzw. Papierstoff einen großen ökonomischen Vorteil für den Papierhersteller. Häufig lässt die Qualität des Altpapierstoffs jedoch zu wünschen übrig, wenn beim Recycling von Papier und Karton bzw. beim mechanischen Aufschluss von Holz die Struktur der Fasern beschädigt wird, was zu geringeren Festigkeitswerten im Papier führt. Daher ist der Menge an Altpapierstoff bzw. mechanischem Stoff in dem zur Herstellung des Papiers bzw. Kartons eingesetzten Papierstoffs begrenzt. Eine Erhöhung des Anteils an Altpapierstoff und/oder mechanischem Stoff ist jedoch aus den oben genannten Gründen wünschenswert.

30 Verschiedentlich wurde berichtet, zur Papierherstellung einen Papierstoff einzusetzen, in dem die Cellulosefasern zuvor einer Oxidation unterworfen wurden.

So beschreibt die WO 99/23117 ein Verfahren zur Oxidation von Cellulosefasern in Papierstoffen, bei dem man einen Papierstoff mit einem oxidierenden Enzym, z. B. einer Laccase, in Gegenwart eines Mediators oxidiert. Als Pulpen werden mechanische, chemische, chemo-mechanische sowie recycelte Stoffe vorgeschlagen. Das Verfahren führt angeblich zu einer verbesserten Flexibilität, einem verbesserten Wasserrückhaltevermögen (WRV) und einer erhöhten Festigkeit.

40 Die EP 1077286 beschreibt die Verwendung einer mit Aldehydgruppen modifizierten Cellulosepulpe zur Herstellung von Papier. Die Aldehydgruppen werden in die Cellulosepulpe durch chemische Oxidation, z. B. mit Natriumhypochlorit in Gegenwart eines

Mediators, eingeführt. Die so modifizierte Cellulosepulpe führt insbesondere zu einer verbesserten Nassreifestigkeit und zu einer Erhöhung des Verhältnisses von Nass- zu Trockenreifestigkeit. Ein ähnlicher Sachverhalt ist aus der EP 1106732 bekannt, wobei man hier zusätzlich ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polymer einsetzt.

5

Die WO 00/68500 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit verbesserten Nassfestigkeitseigenschaften, bei dem man einen ungebleichten oder halbgebleichten Faserstoff, einen Halbzellstoff oder einen Altpapierstoff einsetzt, der mit einem Phenol-oxidierenden Enzym, beispielsweise einer Laccase in Gegenwart eines Mediators, z. B. TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy), behandelt wurde.

10

Die WO 01/29309 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, bei dem man einen Papierstoff einsetzt, dessen Cellulosefasern zuvor mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart eines Mediators behandelt wurden. Auch hier führt die Oxidation zu einer Verbesserung der Nassfestigkeitseigenschaften des Papiers.

15

Obwohl der Einsatz oxidierter Faserstoffe in dem hier genannten Stand der Technik beschrieben wird, werden solche oxidierten Faserstoffe in der Papierindustrie bislang nicht eingesetzt. Ein Grund hierfür ist möglicherweise darin zu sehen, dass die Cellulosefasern durch die Oxidation in ihrer Struktur beschädigt werden, was zu einer Verschlechterung der Trockenfestigkeitseigenschaften des Papiers, insbesondere der Weiter-/Durchreißarbeit führt. Die beobachtete Verbesserung der Nassreifestigkeit steigt dagegen im Vergleich zu unbehandelten Fasern deutlich, z. B. bis auf das Zehnfache, im Vergleich zu unbehandelten Fasern, an. Dies ist jedoch in vielen Fllen nicht wünschenswert, da hierdurch der Energieaufwand bei der Wiederaufarbeitung des Papiers deutlich erhöht wird.

20

25

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von Papier oder Karton sind die oftmals unbefriedigenden Retentionseigenschaften der zur Papier- bzw. Kartonherstellung eingesetzten Faserstoffzusammensetzungen, insbesondere solchen Faserstoffzusammensetzungen mit einem hohen Gehalt an Altpapier und/oder mechanischem oder thermomechanischem Stoff, so dass größere Mengen an Retentionshilfsmitteln eingesetzt werden müssen. Oftmals sind auch die Entwässerungseigenschaften der Stoffzusammensetzungen unbefriedigend.

35

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Faserstoffzusammensetzungen für die Papier- bzw. Kartonherstellung bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik verbessern.

40

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ein oxidierter Faserstoff, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol Carboxylgruppen und

1 bis 200 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff, gerechnet ofentrocken, eingeführt wurden, die Retentionseigenschaften von Faserstoffzusammensetzungen bzw. von wässrigen Faserstoffsuspensionen für die Papierherstellung verbessert, indem er beispielsweise eine Erhöhung der Gesamtretention FPR und/oder eine Erhöhung der Ascheretention, wie sie beispielsweise mittels der "Britt Jar Test Method" TAPPI T-261 bestimmt werden kann, bewirkt. Dies gilt insbesondere bei Papier und Karton, das aus einer Faserstoffzusammensetzung hergestellt wird, welche neben dem oxidiertem Faserstoff als Bestandteil B auch chemischen Faserstoff (= Zellstoff) als Bestandteil A und wenigstens einen weiteren, konventionellen, von chemischem Stoff des Bestandteils A und vom oxidierten Faserstoff B verschiedenen Faserstoff C enthält, wobei die Gesamtmenge an oxidiertem Faserstoff und chemischem Faserstoff in der Faserstoffzusammensetzung 30 bis 80 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen und die Bestandteile A, B und C wenigstens 70 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% und speziell wenigstens 90 Gew.-% oder 100 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen, wobei die angegebenen Mengen der Bestandteile A, B und C jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet sind. Darüber hinaus führt die Verwendung eines derartigen oxidierten Faserstoffs B zu einer Verbesserung der Trockenfestigkeitseigenschaften von Papier oder Karton, ohne dass es zu einem starken Anstieg der Nassfestigkeitseigenschaften kommt. Zudem zeigt sich, dass der Einsatz derartiger oxidierter Faserstoffe die Entwässerungseigenschaften der wässrigen Faserstoffsuspension verbessern kann, d. h. die Entwässerungszeit bei der Papierherstellung verkürzt wird, wie sie z. B. gemäß ISO Standard 5267 bestimmt werden kann.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines oxidierten Faserstoffs B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol, insbesondere 5 bis 200 mmol, speziell 10 bis 150 mmol Carboxylgruppen pro kg konventionellem Faserstoff und 1 bis 200 mmol, insbesondere 2 bis 150 mmol und speziell 5 bis 100 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, zur Verbesserung der Retentionseigenschaften oder zur Verbesserung der Entwässerungseigenschaften der hier und im Folgenden definierten Faserstoffzusammensetzungen und/oder zur Verbesserung der Trockenfestigkeitseigenschaften, insbesondere der Trockenreißfestigkeit, der Zugfestigkeit (tensile strength), der Weiterreißfestigkeit und des Berstdrucks von Papier oder Karton, insbesondere von Papier oder Karton, das bzw. der unter Verwendung der hier und im Folgenden definierten Faserstoffzusammensetzungen hergestellt wird.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines oxidierten Faserstoffs B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol, insbesondere 5 bis 200 mmol, speziell 10 bis 150 mmol Carboxylgruppen

pro kg konventionellem Faserstoff und 1 bis 200 mmol, insbesondere 2 bis 150 mmol und speziell 5 bis 100 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, zur Verbesserung der Retentionseigenschaften wässriger Faserstoffsuspensionen, insbesondere solcher Faserstoffsuspensionen, die als Faserbestandteile
5 die hier und im Folgenden angegebene Faserstoffzusammensetzung enthalten.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines oxidierten Faserstoffs B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis
10 500 mmol, insbesondere 5 bis 200 mmol, speziell 10 bis 150 mmol Carboxylgruppen pro kg konventionellem Faserstoff und 1 bis 200 mmol, insbesondere 2 bis 150 mmol und speziell 5 bis 100 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, zur Verbesserung der Entwässerungseigenschaften wässriger Faserstoffsuspensionen, insbesondere solcher Faserstoffsuspensionen, die als Faserbestandteile die hier und im Folgenden angegebene Faserstoffzusammensetzung enthalten.
15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Faserstoffzusammensetzung für die Papier- oder Kartonherstellung, umfassend

- 20 a) wenigstens einen chemischen Faserstoff A und
b) wenigstens einen oxidierten Faserstoff B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol, insbesondere 5 bis 200 mmol, speziell 10 bis 150 mmol Carboxylgruppen pro kg konventionellem Faserstoff und
25 1 bis 200 mmol, insbesondere 2 bis 150 mmol und speziell 5 bis 100 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, und
c) wenigstens einem weiteren, von A und B verschiedenen, konventionellen Faserstoff C;

wobei die Gesamtmenge der Bestandteile A und B 30 bis 80 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen und die Bestandteile A, B und C wenigstens 70 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% und speziell wenigstens 90 Gew.-% oder Gew.-100 % der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen, wobei die angegebenen Mengen der Bestandteile A, B und C jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet sind.
30

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Papierstoff, der als Faserbestandteile eine Faserstoffzusammensetzung, wie hier beschrieben, enthält sowie Papiere oder Karton auf Basis einer solchen Faserstoffzusammensetzung.

40 Die Verwendung eines oxidierten Faserstoffs B, wie hier beschrieben, erlaubt es, bei gleichbleibenden Trockenfestigkeitseigenschaften den Anteil an Altpapierstoff und/oder mechanischem Stoff in der zur Papier- bzw. Kartonherstellung eingesetzten Faserstoff-

zusammensetzung zu Lasten des teureren chemischen Stoffs zu erhöhen. Mit anderen Worten, ein Papier oder Karton, das bzw. der unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Faserstoffzusammensetzung hergestellt wurde, weist bei gleichem Anteil chemischem Stoff und gleichem Anteil an Altpapier und/oder mechanischem Stoff (oxidierter Faserstoff B plus gegebenenfalls vorhandener konventioneller Altpapierstoff und/oder mechanischer Stoff) bessere Trockenfestigkeitseigenschaften auf als ein Papier oder Karton, der unter Verwendung einer Faserstoffzusammensetzung hergestellt wurde, die neben chemischem Faserstoff nur konventionellen Altpapierstoff bzw. mechanischen Stoff enthält. Auf diese Weise ist es möglich, die Gesamtmenge an Altpapierstoff und/oder mechanischem Stoff (oxidierter Faserstoff B plus gegebenenfalls vorhandener konventioneller Altpapierstoff und/oder mechanischer Stoff) um wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 90 % in der Faserstoffzusammensetzung zu erhöhen, ohne Einbußen in den Trockenfestigkeitseigenschaften hinnehmen zu müssen. Zudem zeigt sich, dass die Nassfestigkeitseigenschaften nicht oder nur unwesentlich, d. h. in einer für ein späteres Wiederaufschlagen unerheblichen Höhe, erhöht werden, was im Hinblick auf ein etwaiges Recycling eines aus dieser Faserstoffzusammensetzung hergestellten Papiers oder Kartons von Vorteil ist. Aufgrund der besseren Retentionseigenschaften ist es zudem möglich, den Füllstoffanteil in der Faserstoffsuspension, bezogen auf die Gesamtstoffmenge, zu erhöhen.

Erfindungsgemäß enthält die Faserstoffzusammensetzung als Bestandteil A einen chemischen Faserstoff, d. h. Zellstoff, welcher durch chemischen Aufschluss eines Lignocellulosematerials wie Holz gewonnen wurde. Hierzu zählen beispielsweise Sulfatzellstoff, Sulfitzellstoff und/oder Natronzellstoffe, wobei der Zellstoff ungebleicht oder gebleicht sein kann. Unter den gebleichten Zellstoffen werden chlorgebleichte oder insbesondere chlorarme oder chlorfreie Zellstoffe, wie ECF-Zellstoff und TCF-Zellstoff, eingesetzt. Bevorzugt ist ungebleichter Zellstoff. Geeignet ist auch Zellstoff aus Einjahrespflanzen, wie beispielsweise Zellstoff auf Basis von Reis, Weizen, Zuckerrohr (Bagasse), Bambus oder Kenaf.

Der chemische Faserstoff wird üblicherweise nur in geringen Mengen eingesetzt. Bereits wenige Gew.-% des Bestandteils A, bezogen auf die Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung, reichen in der Regel aus, um die gewünschten Festigkeiten zu erreichen. Typischerweise liegt der Anteil an chemischem Faserstoff in der Faserstoffzusammensetzung im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, häufig im Bereich von 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung.

Die Menge an oxidierten Faserstoffen B, nämlich oxidierter Altpapierstoff und/oder oxidierter mechanischer Stoff, beträgt typischerweise 10 bis 79 Gew.-%, häufig 20 bis 68 Gew.-% und insbesondere 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung.

Die Menge an chemischen Faserstoffen A und oxidierten Faserstoffen B beträgt erfindungsgemäß 20 bis 80 Gew.-%, häufig 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung.

5

Neben den vorgenannten Faserstoffen der Komponenten A und B enthält die Faserstoffzusammensetzung als Bestandteil C erfindungsgemäß wenigstens einen weiteren konventionellen Faserstoff, der von den Faserstoffen A und B verschieden ist. Zu diesen Faserstoffen zählen insbesondere konventionelles Altpapier und konventioneller Holzstoff, wie beispielsweise Holzschliff (= mechanischer Stoff), z. B. Weißschliff oder Braunschliff, thermomechanischer Stoff (thermomechanical Pulp TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (chemo-thermomechanical Pulp CTMP), Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Bestandteil C sind insbesondere neben Altpapier auch mechanischer Stoff, d. h. Holzschliff, thermomechanischer Stoff (thermomechanical Pulp TMP) und Refiner Mechanical Pulp (RMP) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Altpapierstoff und mechanischer Stoff und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugter Bestandteil C ist Altpapierstoff (Recycling-Fasern) und Fasermischungen, die aus wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile C, Altpapierstoff, vorzugsweise im Gemisch mit mechanischem Stoff, bestehen.

Als konventioneller Altpapierstoff kommt hierbei jeder Papierstoff in Betracht, der aus beliebigen Arten von gebrauchtem, bedrucktem oder unbedrucktem Papier, insbesondere Altpapier nach der Sortenliste EN 643 gewonnen wurde, wobei das Altpapier von gleicher oder unterschiedlicher Qualität sein kann, wie z. B. Deinkingware DIP (1.11), altes Zeitungspapier (ONP), nicht vorsortierte Büro(papier)abfälle (MOW), vorsortierte Büro(papier)abfälle (SOW), (alte) Zeitschriften/Magazine (HOMP), bunte Akten (2.06 nach EN 643), gebrauchte (Papier)Verpackungen (OCC) und/oder gemischtes Altpapier, wozu z. B. auch gemischte Ballen (1.02), Kaufhausaltpapier (1.04), Wellpappe-II (4.03), Multidruck (3.10), weiße Rotationsabfälle (3.14/3.15) und weiße Kuvertspäne (3.18.01) gehören können. Die Zahlenangabe in Klammern bedeutet jeweils die entsprechend der EN 643 zugeordnete Nummer. Es kann sich auch um entsprechende Abfälle oder Verpackungen aus Karton oder Pappe, einschließlich Verbundstoffe aus Papier, Karton oder Pappe mit anderen Materialien, wie Kunststoffüberzügen oder -auskleidungen, handeln. Der wesentliche Aspekt des erfindungsgemäß eingesetzten Altpapierstoffs besteht darin, dass es sich im Gegensatz zu frischem Fasermaterial, das bisher noch keinem Aufschluss unterzogen bzw. das noch nicht zu Papier- oder Pappe-Produkten verarbeitet wurde, um wiederverwertetes Altpapiermaterial handelt. Man spricht hierbei auch von Sekundärfasern. Zu Altpapier zählt auch gestrichener Ausschuss, der neben Faserbestandteilen auch Bindemittel aus der Streichfarbe enthält.

In den erfindungsgemäßen Faserstoffzusammensetzungen machen die Bestandteile B und C in der Regel 50 bis 99 Gew.-%, häufig 60 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-% und speziell 80 bis 95 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung aus.

5

In den erfindungsgemäßen Faserstoffzusammensetzungen beträgt die Gesamtmenge der Bestandteile A, B und C wenigstens 70 Gew.-%, häufig wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-%, und speziell wenigstens 99 oder 100 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung aus. Daneben
10 kann die Faserstoffzusammensetzung noch bis zu 30 Gew.-%, häufig jedoch nicht mehr als 20 oder 10 Gew.-% oder im Wesentlichen keine (< 1 Gew.-%) weiteren Faserbestandteile enthalten.

Hier und im Folgenden bezeichnet der Begriff Gesamtstoffmasse die Trockenmasse
15 der Faserbestandteile (ofentrocken, Wasseranteil < 1 %) in der Faserstoffzusammensetzung.

Als Bestandteil B enthält die Faserstoffzusammensetzung wenigstens einen oxidierten Faserstoff, der unter oxidiertem Altpapierstoff, oxidiertem mechanischen Stoff und deren Mischungen ausgewählt ist. Unter einem mechanischen Stoff wird hierbei Holzschliff wie Weiß- oder Braunschliff verstanden. Hierbei handelt es sich um eine Faser-
20 masse auf Basis der vorgenannten Stoffe, in die durch ein Oxidationsverfahren 1 bis 500 mmol, insbesondere 5 bis 200 mmol, speziell 10 bis 150 mmol Carboxylgruppen pro kg konventionellem Faserstoff und 0 bis 200 mmol, insbesondere 2 bis 150 mmol
25 und speziell 5 bis 100 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die durch das Oxidationsverfahren eingebrachte Menge an Carboxylgruppen bzw. Aldehydgruppen und nicht auf die Gesamtmenge der im Altpapierstoff bzw. im mechanischen Stoff vorhandenen Carboxyl- und Aldehydgruppen, die in der Regel höher liegt, da auch ein konventionelles
30 Altpapier bzw. ein mechanischer Stoff in der Regel bereits Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen enthält.

Bevorzugt ist oxidiertes Altpapierstoff sowie Mischungen aus oxidiertem Altpapierstoff mit oxidiertem mechanischem Stoff, worin der Anteil an oxidiertem Altpapierstoff
35 wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile B, beträgt.

Die Menge der durch Oxidation in den Stoff eingeführten Aldehyd- und Carboxylgruppen kann der Fachmann in an sich bekannter Weise durch Bestimmung des absoluten
40 Gehalts an Aldehyd- bzw. Carboxylgruppen vor und nach Oxidation ermitteln. Die Absolute-Bestimmung der Aldehyd- und Carboxylgruppen gelingt durch übliche Titrationsverfahren, wie sie im Stand der Technik, z. B. in EP 1077286 oder EP 1106732, be-

schrieben werden. Die Bestimmung der Aldehydgruppen erfolgt typischerweise durch Derivatisierung des Aldehyds mit Hydroxylammoniumchlorid und Titration des dabei freigesetzten Chlorwasserstoffs mit Natronlauge. Die Bestimmung des Gehalts an Carboxylgruppen erfolgt typischerweise durch Titration mit Natronlauge.

5

Man nimmt an, dass durch die Oxidation des konventionellen Stoffs zusätzliche Aldehyd- und Carboxylgruppen auf den Oberflächen der im Altpapierstoff enthaltenen Cellulosefasern, d. h. in den Cellulose- und Hemicellulosebestandteilen dieser Fasern, generiert werden, z. B. durch Oxidation der C₆-OH-Gruppe in den Glukoseeinheiten der Cellulose- und Hemicellulosebestandteile der Cellulosefasern. Des Weiteren nimmt man an, dass die für die Oxidation der Zellstoffe bevorzugt verwendete Laccase zu Veränderungen des Ligninanteils der Zellstoffe führt. Man nimmt an, dass diese Modifikationen der Zellstoffbestandteile im Altpapierstoff bzw. mechanischen oder thermomechanischen Stoff in Kombination mit dem in der Faserstoffzusammensetzung enthaltenen frischen Faserstoff zu einer Verbesserung der Retentions- und Entwässerungseigenschaften der Faserstoffzusammensetzung sowie zu einer Verbesserung der Trockenfestigkeitseigenschaften des aus der Faserstoffzusammensetzung hergestellten Papiers bzw. Kartons führen.

20 Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Molverhältnis der durch Oxidation eingeführten Carboxylgruppen zu den durch Oxidation eingeführten Aldehydgruppen nicht unterhalb 0,8 : 1, vorzugsweise nicht unterhalb 1 : 1 und insbesondere nicht unterhalb 1,2 : 1 beträgt. Vorzugsweise liegt dieses Molverhältnis im Bereich von 0,8 : 1 bis 10 : 1, insbesondere im Bereich von 1 : 1 bis 8 : 1 und speziell im Bereich
25 von 1,2 : 1 bis 5 : 1.

Die Oxidation des konventionellen Faserstoffs kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Die Menge an Aldehydgruppen und Carboxylgruppen, die durch Oxidation eingeführt werden, kann der Fachmann durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, Reagenzienmengen steuern, wobei er die notwendigen Reaktionsbedingungen und Reagenzienmengen durch Routineexperimente ermitteln kann.

30

Als konventioneller mechanischer Stoff kommen Holzschliff wie Weiß- oder Braunschliff in Betracht, die gebleicht oder ungebleicht sein können.

35

Als konventioneller Altpapierstoff für die Oxidation kommt jeder Papierstoff in Betracht, der aus beliebigen Arten von gebrauchtem, bedrucktem oder unbedrucktem Papier, insbesondere Altpapier nach der Sortenliste EN 643, gewonnen wurde, wobei das Altpapier von gleicher oder unterschiedlicher Qualität sein kann, wie z. B. Deinkingware (DIP) (1.11), altes Zeitungspapier (ONP), nicht vorsortierte Büro(papier)abfälle (MOW), vorsortierte Büro(papier)abfälle (SOW), (alte) Zeitschriften/Magazine (HOMP), bunte Akten (2.06 nach EN 643), gebrauchte (Papier)Verpackungen (OCC) und/oder ge-

40

5 mischtes Altpapier, wozu z. B. auch gemischte Ballen (1.02), Kaufhausaltpapier (1.04), Wellpappe-II (4.03), Multidruck (3.10), weiße Rotationsabfälle (3.14/3.15) und weiße Kuvertspäne (3.18.01) gehören können. Die Zahlenangabe in Klammern bedeutet jeweils die entsprechend der EN 643 zugeordnete Nummer. Es kann sich auch um entsprechende Abfälle oder Verpackungen aus Karton oder Pappe, einschließlich Verbundstoffe aus Papier, Karton oder Pappe mit anderen Materialien, wie Kunststoffüberzügen oder -auskleidungen, handeln. Der wesentliche Aspekt des erfindungsgemäß eingesetzten Altpapierstoffs besteht darin, dass es sich im Gegensatz zu frischem Fasermaterial, das bisher noch keinem Aufschluss unterzogen bzw. das noch nicht zu 10 Papier- oder Pappe-Produkten verarbeitet wurde, um wiederverwertetes Altpapiermaterial handelt. Man spricht hierbei auch von Sekundärfasern. Zu dem für eine Oxidation in Betracht kommenden Altpapier zählt auch gestrichener Ausschuss, der neben Faserbestandteilen auch Bindemittel aus der Streichfarbe enthält.

15 Zur Oxidation können sowohl konventionelle chemische Verfahren als auch enzymatische Oxidationsverfahren eingesetzt werden. Für die Qualität des oxidierten Stoffs hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Oxidation enzymatisch durchführt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass auf diese Weise eine Schädigung der Cellulosefasern durch oxidative Spaltung minimiert wird.

20

Zur enzymatischen Oxidation wird der konventionelle Altpapierstoff mit Luftsauerstoff in Gegenwart einer Oxidase oder mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer geeigneten Peroxidase behandelt. Bevorzugt sind Oxidasen wie Catecholoxidase (EC 1.10.3.1), Laccasen (EC 1.10.3.2), Bilirubin-Oxidasen (EC 1.3.3.5). Vorzugsweise handelt es sich bei dem die Oxidation vermittelnden Enzym um eine Laccase. Grundsätzlich sind alle Laccasen geeignet. Beispielsweise können die Laccasen von den Stämmen *Polyporus* sp., insbesondere *Polyporus pinsitus* (auch als *Trametes villosa* bezeichnet), *Polyporus versicolor* (= *Trametes versicolor*), *Myceliophthora* sp., zum Beispiel *M. thermophila*, *Rhizoctonia* sp., insbesondere *Rhizoctonia praticola* oder *Rhizoctonia solani*, von *Scytalidium* sp., insbesondere *S. thermophilum*, von *Pyricularia* sp., insbesondere *Pyricularia oryzae* oder *Coprinus* sp. wie *C. cinereus* abgeleitet sein. Die Laccasen können auch von Pilzen abgeleitet sein wie *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Pleurotus*, *Aspergillus*, *Neurospora*, *Podospora*, *Phlebia*, zum Beispiel *P. radiata* (siehe WO 92/01046), *Coriolus* sp., z. B. *C. hirsutus* (JP 2-238885), oder *Botrytis*. Geeignete Laccasen sind dem 35 Fachmann bekannt und im Übrigen kommerziell erhältlich.

Die Menge an Laccase wird in der Regel so gewählt, dass ihre Aktivität im Bereich von 0,1 bis 14 000 U, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 1 000 U und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 400 U, jeweils bezogen auf 1 g ofentrockenen konventionellen Stoff beträgt. 40

Die Enzymaktivität kann in üblicher Weise mit Hilfe des Substrats Syringaldazin (4,4'-(Azinobis(methanylyliden))bis(2,6-dimethoxyphenol)) bestimmt werden. Hierbei wird die Geschwindigkeit der Oxidation von Syringaldazin zum entsprechenden Chinon (4,4'-Azobis(methanylyliden))bis(2,6-dimethoxycyclohexa-2,5-dien-1-on) durch Mes-
5 sung der Absorption bei 530 nm bestimmt. 1 Unit (U) entspricht dem Umsatz von 1 µMol Syringaldazin pro Minute.

Zur Oxidation wird der Altpapierstoff bzw. der mechanische Stoff in der Regel in eine wässrige Suspension überführt und mit dem Enzym versetzt. Durch Bewegen der Sus-
10 pension oder durch Einleiten von Sauerstoff wird die für die Oxidation erforderliche Menge an Sauerstoff eingebracht. Bei Verwendung von Peroxidasen zur Oxidation wird selbstverständlich auch Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugesetzt.

Als Wasser für die Herstellung der wässrigen Suspension des Altpapierstoffs bzw. me-
15 chanischen Stoffs kann Frischwasser, aber auch Prozesswasser eingesetzt werden. Die Stoffdichte in der wässrigen Suspension liegt typischerweise im Bereich von 1 bis 100 g/l, insbesondere im Bereich von 5 bis 80 g/l und speziell im Bereich von 10 bis 50 g/l (jeweils bezogen auf ofentrockenen Altpapierstoff bzw. mechanischen Stoff).

Der pH-Wert der wässrigen Suspension richtet sich in an sich bekannter Weise nach dem für das jeweilige Enzym optimalen pH-Wert und kann durch Zugabe von Säuren oder Laugen oder Puffer, insbesondere durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge oder einem Puffer, wie Kaliumdihydrogenphosphatpuffer, eingestellt und gegebenenfalls im
20 Verlauf der Oxidation durch Zugabe von Base kontrolliert werden. Typischerweise liegt der pH-Wert der wässrigen Altpapierstoffsuspension im Bereich von 3 bis 10 und ins-
25 besondere im Bereich von 4 bis 9.

Die Temperatur, bei der die Oxidation durchgeführt wird, richtet sich naturgemäß nach dem verwendeten Oxidationsmittel. Im Falle einer enzymatischen Oxidation richtet sich
30 die Temperatur vorzugsweise nach der für die Aktivität des jeweils gewählten Enzyms optimale Temperatur. Typischerweise liegt die Temperatur im Bereich von 20 bis 40 °C.

Die Oxidationsdauer hängt in an sich bekannter Weise von der Art und der Menge des jeweils gewählten Oxidationsmittels und den sonstigen Reaktionsbedingungen wie
35 Temperatur und pH-Wert, im Falle der enzymatischen Oxidation von Aktivität und Menge des eingesetzten Enzyms unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen, ab. Die für die Oxidation optimalen Reaktionsbedingungen kann der Fachmann im Rahmen von Routineversuchen ermitteln. Typischerweise liegt die Oxidationsdauer im Bereich von 5 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere im Bereich von 10 Minuten bis 18 Stun-
40 den und besonders bevorzugt im Bereich von 20 Minuten bis 12 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Oxidation des konventionellen Faserstoffs in Gegenwart wenigstens einer Mediator-Verbindung, im Folgenden auch als Redox-Mediator bezeichnet. Der Redox-Mediator hat die Funktion, dass das Oxidationsmittel nicht unmittelbar mit den OH-Gruppen in den Glukoseeinheiten der Cellulose- und Hemicellulosebestandteile bzw. mit den Ligninbestandteilen reagiert, sondern zunächst den Mediator oxidiert, welcher seinerseits eine Oxidation der im konventionellen Faserstoff enthaltenen (Hemi)Cellulosefasern bzw. des Lignins bewirkt. Der Einsatz eines Mediators ist insbesondere bei einer enzymatischen Oxidation von Vorteil.

10

Beispiele für geeignete Mediator-Verbindungen sind grundsätzlich alle im Stand der Technik für diesen Zweck beschriebenen Verbindungen, zum Beispiel die in WO 00/68500, Seiten 8 und 9 beschriebenen Verbindungen, beispielsweise Benzothiazolin-Verbindungen, wie 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonat) (ABTS), 2-(p-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol-7-sulfonsäure und 3-Methyl-2-benzothiazolinon;

15

Naphthalin-Verbindungen, wie z. B. 6-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure, 7-Methoxy-2-naphthol, 7-Amino-2-naphthalinsulfonsäure, 5-Amino-2-naphthalinsulfonsäure, 1,5-Diaminonaphthalin und 7-Hydroxy-1,2-naphthimidazol;

20

Phenothiazin-Verbindungen, wie 10-Methylphenothiazin, 10-Phenothiazinepropionsäure (PPT), N-Hydroxysuccinimid-10-phenothiazinepropionat, 10-Ethyl-4-phenothiazincarbonsäure, 10-Ethylphenothiazin, 10-Propylphenothiazin, 10-Isopropylphenothiazin, Phenothiazin-1-ylpropionsäuremethylester, 10-Phenylphenothiazin, 10-Allylphenothiazin, 10-(3-(4-Methyl-1-piperazinyl)-propyl)phenothiazin, 10-(2-Pyrrolidinoethyl)phenothiazin, 10-(2-Hydroxyethyl)phenothiazin, 2-Acetyl-10-methylphenothiazin oder 10-(3-hydroxypropyl)phenothiazin;

25

Benzidin-Verbindungen, wie z. B. Benzidin oder 3,3'-Dimethoxybenzidin;

Stilben-Verbindungen, wie 4-Amino-4'-methoxystilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder Iminostilben;

30

Phenoxazin-Verbindungen, wie 10-Phenoxazinpropionsäure (POP), 10-Methylphenoxazin, oder 10-(2-Hydroxyethyl)phenoxazin;

N-(4-(dimethylamino)benzyliden)-p-anisidin;

Triphenylamin;

Biphenylamine, wie N-Benzyliden-4-biphenylamin oder 4,4'-dimethoxy-N-methyldiphenylamin;

35

die in WO 96/10079 beschriebenen Phenol-Verbindungen, wie Acetosyringon, Syringaldehyd, Methylsyringat, Syringinsäure, Ethylsyringat, Propylsyringat, Butylsyringat, Hexylsyringat, Octylsyringat, Vanillinsäure, NAH, HOBT, PPO und Violorsäure;

40

weiterhin die in WO 95/01426, Seiten 9 bis 11 beschriebenen Verbindungen sowie insbesondere sterisch gehinderte Nitroxyl-Verbindungen bzw. Nitroxyl-Radikale, wie TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxy), und Derivate des TEMPO, wie Acetamido-TEMPO, BI-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Benzyloxy-

TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 4-Acetylamino-TEMPO, 4-Ethylcarbonylamino-TEMPO, 4-Propylcarbonylamino-TEMPO, 4-Isopropylcarbonylamino-TEMPO, 4-1-Methylethylcarbonylamino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-y-oxalsäuremethylester, 2,2-Dimethyl-4-oxa-1-aza-1-oxy-spiro[5.5]undecan, 4-Acetoxy-

5 TEMPO, 7,7-Dimethyl-9-oxa-6-aza-6-oxy-spiro[4.5]decan, 7,7,9,9-Tetramethyl-1,4-dioxa-8-aza-8-oxy-spiro[4.5]decan, 1-Ethyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1-Isopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1-Propyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1-Butyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1-isoButyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-

10 yl)harnstoff, 1-Phenyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1,1-Diethyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, 1-Ethyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)thioharnstoff, 1,1-Diisopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-yl)harnstoff, (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-yl-4-oxy-)carbaminsäureethylester, (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-yl-4-oxy-)carbaminsäurepropylester, (2,2,6,6-

15 Tetramethyl-piperidin-4-yl-4-oxy-)carbaminsäureisopropylester, (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-yl-4-oxy-)carbaminsäurebutylester, (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-yl-4-oxy-)carbaminsäureisobutylester, 7,7,9,9-Tetramethyl-2-propyl-1,3,8-triaza-1-oxy-spiro[4.5.]decan-4-on, 7,7,9,9-Tetramethyl-2-isopropyl-1,3,8-triaza-1-oxyspiro[4.5.]decan-4-on, 7,7,9,9-Tetramethyl-2-ethyl-1,3,8-triaza-1-oxyspiro[4.5.]decan-4-on,

20 7,7,9,9-Tetramethyl-2-butyl-1,3,8-triaza-1-oxyspiro[4.5.]decan-4-on, 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-carbonsäure, 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-carbonsäuremethylester, 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-carbonsäureethylester, 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-carbonsäureisopropylester, 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxy-4-

25 carbonsäurepropylester, weiterhin 3,3,5,5-Tetramethylmorpholin-1-oxy (TEMMO), 3,4-Dehydro-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy, cyclische Acetale des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-1-oxy, 2,2,5,5-Tetramethylpyrolidinyl-1-oxy und vergleichbare Strukturen.

Derartige sterisch gehinderte Nitroxyl-Verbindungen sind erfindungsgemäß bevorzugt.

30

Sofern ein Mediator eingesetzt wird, beträgt die Menge an Mediator in der Regel 1 mg bis 100 g, vorzugsweise 10 mg bis 50 g und insbesondere 100 mg bis 10 g, jeweils bezogen auf 1 kg ofentrockenen Faserstoff.

35 Bevorzugt erfolgt die Oxidation unter Verwendung einer Laccase, wie vorstehend beschrieben, in Kombination mit einer sterisch gehinderten Nitroxyl-Verbindung.

In einer anderen Ausführungsform erfolgt die Oxidation in Abwesenheit einer Mediator-Verbindung.

40

Zur enzymatischen Oxidation unter Verwendung von Luftsauerstoff ist es in der Regel erforderlich, Luftsauerstoff in die wässrige Suspension des zu oxidierenden Faserstoffs

einzubringen. Dies gelingt in der Regel durch Bewegen der Suspension, beispielsweise durch Rühren in hierfür geeigneten Gefäßen, vorzugsweise Gefäße, die mit Einbauten zur Verbesserung der Durchmischung versehen sind. Gegebenenfalls kann man auch Luftsauerstoff in die Reaktionsmischung einblasen.

5

Der auf diese Weise erhältliche oxidierte Faserstoff B kann zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Papierstoffzusammensetzung verwendet werden.

10 Neben den vorgenannten Komponenten A, B und C kann die Faserstoffzusammensetzung bis zu 10 Gew.-% weitere Faserbestandteile, bezogen auf die Gesamtfasermasse in der Zusammensetzung enthalten, z. B. zurückgeführter gestrichener Ausschuss.

15 Zur Herstellung der Faserstoffzusammensetzung wird der oxidierte Faserstoff B mit chemischem Faserstoff A und gegebenenfalls weiterem, konventionellem Faserstoff C vermischt.

20 Hierbei wird man in der Regel so vorgehen, dass man die wässrige Suspension des oxidierten Faserstoffs B, wie sie nach Oxidation erhalten wird, mit dem Faserstoffbestandteil A, vorzugsweise ebenfalls in Form einer wässrigen Suspension, und gegebenenfalls konventionellem Faserstoff C, vorzugsweise ebenfalls in Form einer wässrigen Suspension, vermischt. Selbstverständlich kann man auch trockenen chemischen Faserstoff A und trockenen Faserstoff C in einer wässrigen Suspension des oxidierten Faserstoffs B suspendieren.

25 Ebenfalls ist es möglich, den oxidierten Faserstoff B in trockener Form zu gewinnen und anschließend zusammen mit chemischem Faserstoff A und weiterem Faserstoff C in Wasser zu suspendieren und die so erhaltene Suspension weiter zu verarbeiten. Vorzugsweise wird man jedoch den oxidierten Faserstoff B nicht in eine trockene Form überführen, sondern unmittelbar in Form der bei der Oxidation erhaltenen wässrigen
30 Suspension mit dem den anderen Bestandteilen der Faserstoffzusammensetzung vermischen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Papiers oder Kartons, welches die folgenden Schritte umfasst:

- 35 i) Herstellen einer wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend als Faserbestandteile:
- a) wenigstens einen chemischen Faserstoff A und
 - b) wenigstens einen oxidierten Faserstoff B, wie hier beschrieben, und
 - c) wenigstens einem weiteren, von A und B verschiedenen konventionellen
40 Faserstoff C wie hier beschrieben;
- umfassend das Suspendieren der Faserstoffe in Wasser und gegebenenfalls die Zugabe von üblichen Additiven und Füllstoffen, und

ii) Entwässern der Faserstoffsuspension in einer Papiermaschine unter Bildung von Papier oder Karton,

wobei die relative Menge der Faserstoffe so gewählt sind, dass die Gesamtmenge der Bestandteile A und B 30 bis 80 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffsuspension ausmachen, und die Gesamtmenge der Bestandteile A, B und C wenigstens 70 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen, jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet. Die relativen Mengen der Bestandteile A, B und C in der wässrigen Faserstoffsuspension entsprechen den für die Faserstoffzusammensetzung angegebenen relativen Mengen und liegen insbesondere in den dort als bevorzugt angegebenen Bereichen.

Die Bereitstellung des oxidierten Faserstoffs erfolgt in der oben beschriebenen Weise. In Schritt i) des Verfahrens wird dann eine wässrige Faserstoffsuspension hergestellt, welche den oxidierten Faserstoff, chemischen Faserstoff A und konventionellen Faserstoff C, insbesondere die als bevorzugt angegebenen Faserstoffe, in den für die Faserstoffzusammensetzung genannten Mengen enthält. Zu dieser wässrigen Suspension werden dann übliche Additive und Füllstoffe, sofern für die jeweilige Papierqualität erforderlich, gegeben.

Beispiele für übliche Additive sind die in der Papierproduktion üblichen Additive zur Verbesserung bzw. Modifizierung der Papiereigenschaften, wie Füllstoffe, Leimungsmittel, Nass- und Trockenverfestiger, Antiblockmittel, Flammenschutzmittel, Antistatika, Hydrophobiermittel, Farbstoffe und optische Aufheller sowie Prozesschemikalien, wie Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel, Fixiermittel, Schleimbekämpfungsmittel, Netzmittel, Entschäumer, Biozide und dergleichen.

Beispiele für übliche Nassverfestigungsmittel sind die für diesen Zweck üblicherweise eingesetzten Polyamide, Epichlorhydrin-Harze, Melamin-Formaldehyd-Harze sowie kationische glyoxilierte Polyacrylamide.

Beispiele für übliche Trockenverfestigungsmittel sind: Native Stärken, Stärkederivate, Dextrane, Kationisierte Stärke, Kationisch Glyoxilierte Polyacrylamide, Polyvinylamine, kationische, anionische oder amphotere Polyacrylamide sowie deren Mischungen mit anorganischen Trockenverfestigungsmitteln.

Beispiele für Leimungsmittel (Masse- und Oberflächenleimungsmittel) sind Harzleime, Casein und vergleichbare Proteine, Stärke, Polymerdispersionen, Reaktivleimungsmittel, wie insbesondere Alkyldiketene und Alkylbernsteinsäureanhydride.

Daneben können der wässrigen Faserstoffsuspension auch übliche Füllstoffe, soweit diese nicht bereits durch die Altpapierstoffe eingebracht werden, zugegeben werden.

Beispiele für geeignete Füllstoffe sind insbesondere Calciumcarbonat wie Kreide, Kaolin, Titandioxid, Gips, gefälltes Calciumcarbonat, Talkum, Silicate.

5 Beispiele für typische Retentionsmittel sind Aluminiumsulfat und Polyaluminium Chlorite. Als Retentionsmittel kann man auch Mikropartikelsysteme aus hochmolekularen Polyacrylamiden und Bentonit oder kolloidaler Kieselsäure verwenden. Als Retentionsmittel kann man weiterhin Kombinationen von Mikropartikelsystemen aus hochmolekularen Polyacrylamiden und Bentonit oder kolloidaler Kieselsäure mit einem anionischen organischen Polymer, insbesondere anionischen, gegebenenfalls vernetzten
10 Polyacrylamiden einsetzen. Als Retentionsmittel auf Basis von Mikropartikelsystemen dieser Art sind beispielsweise bekannt aus EP 462365, WO 02/33171, WO 01/34908 oder WO 01/34910. Als Retentionsmittel kann man auch teilhydrolysierte Homopolymere des N-Vinylformamids sowie teilhydrolysierte Copolymere von N-Vinylformamid mit Diallyldimethylammoniumchlorid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid,
15 N,N-Dimethylaminopropylacrylamid einsetzen. Als Retentionsmittel sind weiterhin Mikropartikelsysteme aus hochmolekularen Polyvinylaminen und anionischen, kationischen oder amphoteren, vernetzten Polyacrylamiden, wie sie beispielsweise aus der US 2003/0192664 A1 bekannt sind.

20 Beispiele für übliche Flockungs- und Entwässerungsmittel sind Polyethylenimine, Polyamine mit Molmassen von mehr als 50000, Polyamidoamine, die gegebenenfalls durch Pfropfen mit Ethylenimin und anschließende Vernetzung mit z. B. Polyethylenglykoldichlorhydrinethern oder mit Epichlorhydrin vernetzt sind, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quaternisierter Form,
25 Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, wie insbesondere Polydiallyldiamethylammoniumchlorid.

30 Beispiele für übliche Fixiermittel sind: Aluminiumsulfat, Polyaluminium Chlorite, sowie die für diesen Zweck üblichen kationischen Polymere, z. B. kationische Polyacrylamide, Polyethylenimine, Polyvinylamine, Polyimidazoline, Polyimidazole, Polyamine, Dicyandiamid-Harze, Poly-DADMAC, Mannich-Produkte und Hofmann-Produkte.

35 Art und Menge der Prozesschemikalien und der Füllstoffe richtet sich in an sich bekannter Weise nach den Anforderungen der Papiermaschine und der gewünschten Papierart.

Anschließend wird die Faserstoffsuspension in einer Papiermaschine unter Bildung von Papier bzw. Karton entwässert. Gegebenenfalls kann man vor dem Einbringen der
40 Faserstoffsuspension mit Wasser verdünnen (so genannter Dünnstoff). Die Zugabe der Prozesschemikalien kann dabei sowohl vor dem Verdünnen als auch nach dem Verdünnen erfolgen.

Anschließend wird die Fasermasse, die gegebenenfalls noch Füllstoffe enthält, in üblicher Weise unter Bildung eines Blattes entwässert. Die Entwässerung wird typischerweise in einer Papiermaschine durchgeführt, in der die üblichen Schritte der Papierbildung durchgeführt werden, d. h. Blattbildung in der Siebpartie, Verdichtung bzw. Pressen zur Entfernung der Hauptmenge an Wasser in der Pressenpartie, Trocknung in der Trockenpartie, Glätten durch Kalandrieren und gegebenenfalls Superkalandrieren. Gegebenenfalls kann die Trockenpartie auch eine Leimpresse umfassen, in welcher das Papier mit einer dünnflüssigen Leimflotte zur Oberflächenverfestigung behandelt wird. Gegebenenfalls kann die Papiermaschine auch eine Streichanlage umfassen, bei der das Papier mit einer Streichfarbe beschichtet wird. Einen Überblick über die gängigen Verfahren zur Papierherstellung findet man in Roempp, Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1998, S. 3110 bis 3115, sowie in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM (R-PAT, Paper and Pulp, Wiley-VCH 1997).

Die erfindungsgemäße Faserstoffzusammensetzung sowie das erfindungsgemäße Verfahren zur Papierherstellung sind zur Herstellung grundsätzlich all derjenigen Papiersorten geeignet, die typischerweise Altpapierbestandteile enthalten, insbesondere

Schreib-Papiere, d. h. füllstoffhaltige und voll geleimte Papiere mit geglätteten Oberflächen, die typischerweise ein Flächengewicht im Bereich von 30 bis 80 g/m² und einen Füllstoffgehalt im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% aufweisen und deren Oberflächen in der Regel gestrichen sind und die einen Anteil an Altpapierfasern (Gesamtmenge an oxidierten und nicht oxidierten Altpapierfasern) im Bereich von 10 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Faserbestandteile, enthalten;

Druck-Papiere, d. h. Papiere, die ungestrichen oder gestrichen und zum Bedrucken geeignet sind, die typischerweise ein Flächengewicht im Bereich von 40 bis 150 g/m² aufweisen und einen Füllstoffgehalt von bis zu 20 Gew.-% aufweisen können die typischerweise einen Altpapieranteil im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% (Gesamtmenge an oxidierten und nicht oxidierten Altpapierfasern, bezogen auf die Gesamtfasermenge) aufweisen;

Zeitungs(druck)-Papiere, die typischerweise ein Flächengewicht im Bereich von 38 bis 50 g/m² aufweisen und einen Füllstoffgehalt im Bereich von bis zu 18 Gew.-% aufweisen können die typischerweise einen Altpapieranteil im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% (Gesamtmenge an oxidierten und nicht oxidierten Altpapierfasern, bezogen auf die Gesamtfasermenge) aufweisen;

Verpackungspapiere, die typischerweise ein Flächengewicht im Bereich von 70 bis 250 g/m² aufweisen und einen Füllstoffgehalt von bis zu 15 Gew.-% aufweisen können

die typischerweise einen Altpapieranteil im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% (Gesamtmenge an oxidierten und nicht oxidierten Altpapierfasern, bezogen auf die Gesamtfasermenge) aufweisen;

- 5 Karton bzw. Solid-Board, die typischerweise ein Flächengewicht im Bereich von 250 bis 1000 g/m² aufweisen und einen Füllstoffgehalt von bis zu 15 Gew.-% aufweisen können die typischerweise einen Altpapieranteil im Bereich von 10 bis 99 Gew.-% (Gesamtmenge an oxidierten und nicht oxidierten Altpapierfasern, bezogen auf die Gesamtfasermenge) aufweisen;

10

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

I. Einsatzstoffe

15

I.1 Probenmaterial: Fasermaterialien

Es wurden Altpapierstoffe der Firmen Hoya (eine Mischung aus den Altpapiersorten 1.02/1.04/4.01) und Sappemeer (Fasern aus Papiersorten 0012 bis 0015) eingesetzt.

20

I.2 Chemikalien: TEMPO

TEMPO Feststoff (CAS-Nummer: 2564-83-2, Katalog-Nr. A12733) wurde als freies Radikal mit einer Reinheit von 98 % von der Firma Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe, Deutschland bezogen.

25

I.3 Enzyme

Die zur Oxidation eingesetzten Laccasen sind unter Angabe der Bezugsquelle zusammen mit ihren jeweiligen Aktivitäten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Laccase/Organismus	Bezugsquelle	Aktivität/mg Protein
Trametes versicolor	Fluka	250 U
Laccase A - Agaricus bisporus	ASA Spezialenzyme GmbH	12,8 U
Laccase AB - Agaricus bisporus	Jülich Fine Chemicals	10,7 U
Laccase C - Trametes spec.	ASA Spezialenzyme GmbH	162,9 U
Laccase CX - Trametes spec.	Jülich Fine Chemicals	12840 U/ml (Suspension)
Laccase T - Trametes spec.	Jülich Fine Chemicals	319,2 U
Laccase 51003 – Aspergillus spec.	Novozymes	47760 U
Laccase RV – Rhus vernificera	Sigma	120 U

30

Die Aktivität der Laccasen wurde in der oben beschriebenen Weise durch Oxidation des Substrats Syringaldazin zum entsprechenden Chinon bestimmt.

II. Oxidation des Altpapierstoffs

Das Aufschlagen erfolgte in einem Pulper der Firma Escher & Wyss. Das Fassungsvermögen des Geräts beträgt maximal 15 Liter. Alternativ können Pulper der Firma Voith verwendet werden.

In dem Pulper werden 500 g Altpapierzellstoff und 12,5 Liter Wasser zur Herstellung einer 4 % Suspension gegeben und 15 Minuten aufgeschlagen. Die so erhaltene Altpapierstoffsuspension wurde für die Oxidation in einem 15 Liter Eimer, der gegebenenfalls Schikanen besitzt. Folgende Komponenten wurden in den Eimer gegeben: 5,4 Liter des aufgeschlagenen Altpapierzellstoffs (216 g Zellstoff-Trockengewicht), 0,6 Liter 1 M Kaliumdihydrogenphosphatpuffer, pH 6, die gewünschte Menge an *T. versicolor* Laccase und TEMPO. Man beließ den jeweiligen Ansatz über Nacht, d. h. 14 bis 16 h, bei Raumtemperatur. Die Mengen von Laccase und TEMPO und die Reaktionsdauer können zur Einstellung bestimmter Oxidationsgrade bzw. bestimmter CHO zu COOH Verhältnisse variiert werden. Die Versuche 1 und 2 wurden in 15 L Eimern ohne Schikanen durchgeführt. Die Ergebnisse der Oxidation sind in Tabelle 2 dargestellt.

20

Tabelle 2

Versuch	kU/kg Pulp	g TEMPO/kg Pulp	COOH [mmol/kg]	CHO [mmol/kg]
1	400	10	10	18,5
2	400	50	25,5	23,5

Die Angaben für COOH und CHO in Tabelle 2 beziehen sich auf die zusätzlich durch die Oxidation erzeugten CHO- und COOH- Gruppen.

25 III. Herstellung von Testblättern

Die Herstellung der Testblätter erfolgte mit einem Rapid Köthen Blattformer. Folgende Prüfungen wurden durchgeführt: Trockenreißlänge, Nassreißlänge, Weiter-/Durchreißarbeit (DIN 53115) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) SCAN-C 62:00. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

30

Tabelle 3

Versuch	WRV [%]	Trockenreißlänge [m]			Nassreißlänge [m]			Weiter-/Durchreißarbeit [mNm/m]		
		Ref.	Ox.	Rel [%]	Ref.	Ox.	Rel [%]	Ref.	Ox.	Rel [%]
1	118	2235	2357	105,5	104	176	169,2	708	924	130,5
2	126	2235	2712	121,3	104	235	226	708	988	139,5

Ref.: Referenzwert, Ox.: oxidierte Probe, Rel.: Relativwert zum Hintergrund, V: Vergleichsbeispiel.

5 Die Tabellen 2 und 3 zeigen exemplarisch die Ergebnisse, die mit Sappemeer Altpapier erzielt wurden. Versuch 1 wurde unter Rühren mit 400 kU Laccase und 10 g TEMPO pro kg Altpapierzellstoff in Eimern ohne Schikanen durchgeführt. Durch die Oxidation wurde der COOH-Gehalt um 0,2 % und der CHO-Gehalt um 0,37 % erhöht. Die Trockenreißlänge lag bei 105 % des Hintergrundes, die Nassreißlänge bei 169 % und die Weiter-/Durchreißarbeit bei 130 %. Die Oxidation in Versuch 2 mit 400 kU Laccase und 50 g TEMPO pro kg Altpapierzellstoff in Eimern ohne Schikanen ergab Erhöhungen um 0,51 % COOH und 0,47 % CHO. Die Werte für Trockenreißlänge und Weiter-/Durchreißarbeit waren mit 121 % und 139 % besser als in Versuch 1, der Anstieg der Nassreißlänge ist noch akzeptabel.

15

IV. Bestimmung der Entwässerungs- und Retentionseigenschaften:

In den folgenden Versuchen werden die Eigenschaften erfindungsgemäßer Faserstoffzusammensetzungen mit nicht erfindungsgemäßen Faserstoffzusammensetzungen verglichen, in denen der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltene oxidierte Altpapierstoff durch konventionellen Altpapierstoff ersetzt wurde. Verglichen wurden die Retentionseigenschaften Gesamtretention und Asche Retention unter Anwendung der Britt Jar Test-Methode Tappi T-261. Zudem wurde die Entwässerungszeit EWZ (nach ISO Standard 5276) bestimmt.

25

Der für diese Versuche verwendete oxidierte Faserstoff wurde durch Oxidation von konventionellem Altpapierstoff (Hoya) gemäß der Vorschrift für Versuch 1 hergestellt, wobei die Mengen an Laccase (*Trametes versicolor*, 250 U) und TEMPO in der in Tabelle 4 angegebenen Weise variiert wurden:

30

Tabelle 4

Versuch	Laccase [Gew.-%] ¹⁾	TEMPO [Gew.-%] ¹⁾	COOH [mmol/kg]	CHO [mmol/kg]
3	2,0	0,00	96	28,7
4	2,0	0,05	100-200*	28,9

Versuch	Laccase [Gew.-%] ¹⁾	TEMPO [Gew.-%] ¹⁾	COOH [mmol/kg]	CHO [mmol/kg]
5	2,0	0,20	100-200*	34,9
6	2,0	0,40	100-200*	54,8

1) bezogen auf 1 kg Altpapierstoff

* Aufgrund von Messwertungenauigkeit ein auf Basis der Messdaten geschätzter Wert

5 Beispiele 1 bis 4, Vergleichsbeispiele 1 bis 3

In den folgenden Beispielen wurde ein Gemisch aus Holzschliff HS, Kiefersulfatzellstoff ZS und Altpapierstoff DIP bzw. oxidiertes Altpapierstoff DIP(E) der Versuche 3 bis 6 (DIP(E3) bis DIP(E6)) gemeinsam mit gefälltem Calciumcarbonat (PCC) in Wasser mit einer Stoffkonzentration von 0,5 % verdünnt und in der Testapparatur mit 1000 U/min gerührt. Hierzu gab man das Fixierhilfsmittel (Polyethylenimin, Catiofast SF, BASF SE) und dosierte nach 60 sek. das Retentionshilfsmittel (Polyvinylamin, Polymin PR 8247, BASF SE) zu. Nach 20 sek. wurde eine Weißwasserprobe zur Bestimmung der Gesamtretention und der Ascheretention gezogen.

15

Die Bestimmung der Entwässerungszeit EWZ erfolgte nach ISO Standard 5276 mittels eines Schopper-Riegler Testgeräts, wobei man 1 Liter einer wässrigen Aufschlämmung der zu testenden Faserzusammensetzung mit einer Stoffdichte von 10 g/l in dem Gerät entwässerte und die Zeit in Sekunden bestimmte, die für den Durchlauf von 400 ml Filtrat benötigt wurden.

20

Die Einsatzstoffe und Einsatzmengen sowie die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

25 Tabelle 5 :

Beispiel	V1	V2	V3	1	2	3	4
HS [Gew.-%] ¹⁾	50	50	50	50	50	50	50
DIP[Gew.-%] ¹⁾	40	40	40	40(E3)	40(E4)	40(E5)	40(E6)
ZS [Gew.-%] ¹⁾	10	10	10	10	10	10	10
PCC [Gew.-%] ¹⁾	50	50	50	50	50	50	50
Laccase [Gew.-% @ ws] ²⁾				2,0	2,0	2,0	2,0
TEMPO [Gew.-% @ ws] ²⁾				0,00	0,05	0,20	0,40
Polymin [Gew.-% @ ws] ³⁾		0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Catiofast [Gew.-% @ ws] ³⁾			0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
EWZ 400 mL [sec.]	53	20	18	17	18	17	16
Britt DJ – FPR [%]	43,3	62,1	64,6	66,8	67,0	67,7	68,2

Beispiel	V1	V2	V3	1	2	3	4
Asche – FPAR [%]	7,0	41,4	45,1	48,8	48,3	49,7	51,5

- 1) bezogen auf die Gesamtfasermasse
- 2) bezogen auf die Fasermasse bei der Oxidation
- 3) bezogen auf die Fasersuspension

Patentansprüche:

1. Faserstoffzusammensetzung für die Papier- oder Kartonherstellung, umfassend
 - a) wenigstens einen chemischen Faserstoff A und
 - 5 b) wenigstens einen oxidierten Faserstoff B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol Carboxylgruppen und 1 bis 200 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, und
 - 10 c) wenigstens einem weiteren, von A und B verschiedenen, konventionellen Faserstoff C;wobei die Gesamtmenge der Bestandteile A und B 30 bis 80 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmacht, und die Bestandteile A, B und C wenigstens 70 %, insbesondere wenigstens 80 Gew.-%, der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen, jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet.
- 15 2. Faserstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Molverhältnis der eingeführten Aldehydgruppen zu den eingeführten Carboxylgruppen im oxidierten Faserstoff nicht mehr als 1 : 1 beträgt.
- 20 3. Faserstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend den oxidierten Faserstoff B und den Faserstoff C in einer Gesamtmenge von 70 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung.
- 25 4. Faserstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der oxidierte Faserstoff wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an oxidierten Faserstoff B und chemischem Faserstoff A, ausmacht.
- 30 5. Faserstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der oxidierte Faserstoff ausgewählt ist unter einem oxidierten Altpapierstoff.
- 35 6. Faserstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Faserstoff C ausgewählt ist unter konventionellem mechanischem und thermomechanischem Faserstoff und konventionellem Altpapierstoff.
- 40 7. Faserstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der oxidierte Faserstoff erhältlich ist durch Oxidation eines konventionellen Faserstoffs mit Sauerstoff in Gegenwart einer Laccase.

8. Faserstoffzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Oxidation zusätzlich in Gegenwart eines Redox-Mediators durchgeführt wird.
9. Faserstoffzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei der Redox-Mediator eine sterisch gehinderte Aminoxid-Verbindung ist.
10. Papierstoff, worin die Faserbestandteile eine Faserstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 sind.
11. Papier oder Karton auf Basis einer Faserstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
12. Verfahren zur Herstellung eines Papiers oder Kartons, umfassend
- i) Herstellen einer wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend
 - a) wenigstens einen chemischen Faserstoff A und
 - b) wenigstens einen oxidierten Faserstoff B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol Carboxylgruppen und 1 bis 200 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, und
 - c) wenigstens einem weiteren, von A und B verschiedenen konventionellen Faserstoff C;umfassend das Suspendieren der Faserstoffe in Wasser und gegebenenfalls die Zugabe von üblichen Additiven und Füllstoffen, und
 - ii) Entwässern der Faserstoffsuspension in einer Papiermaschine unter Bildung von Papier oder Karton,
- wobei die relativen Mengen der Faserstoffe so gewählt sind, dass die Gesamtmenge der Bestandteile A und B 30 bis 80 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffsuspension ausmachen, und die Gesamtmenge der Bestandteile A, B und C wenigstens 70 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffzusammensetzung ausmachen, jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Molverhältnis der eingeführten Aldehydgruppen zu den eingeführten Carboxylgruppen im oxidierten Faserstoff nicht mehr als 1 : 1 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei der oxidierten Faserstoff B und der Faserstoff C 70 bis 98 Gew.-% der gesamten Stoffmasse in der Faserstoffsuspension ausmachen, jeweils als ofentrockener Stoff gerechnet.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12, 13 oder 14, wobei der oxidierte Faserstoff wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an oxidierten Faserstoff B und chemischem Faserstoff A in der Faserstoffsuspension ausmacht.
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei der oxidierte Faserstoff ausgewählt ist unter oxidiertem Altpapierstoff.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei der Faserstoff C ausgewählt ist unter konventionellem mechanischem und thermomechanischem Faserstoff und konventionellem Altpapierstoff.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei der wobei es sich bei dem Papier um ein Schreib- oder Druckpapier handelt.
- 15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei es sich bei dem Papier um ein Verpackungspapier handelt.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei es sich um Karton (Solid-Board) handelt.
- 25 21. Verwendung eines oxidierten Faserstoffs B, in den durch Oxidation wenigstens eines unter Altpapierstoff, mechanischem Stoff und Mischungen davon ausgewählten konventionellen Faserstoffs 1 bis 500 mmol Carboxylgruppen und 1 bis 200 mmol Aldehydgruppen pro kg konventionellem Faserstoff eingeführt wurden, zur Verbesserung der Retentionseigenschaften von Faserstoffzusammensetzungen für die Papier- oder Kartonherstellung, die wenigstens einen chemischen Faserstoff und wenigstens einen weiteren, unter mechanischem, chemomechanischem und konventionellem Altpapierstoff ausgewählten Stoff enthalten.
- 30 22. Verwendung nach Anspruch 21, wobei der oxidierte Faserstoff ausgewählt ist unter oxidiertem Altpapierstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21C5/00 D21H11/20 D21H21/10 D21H21/18 C08B15/02
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D21C D21H C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 505 208 A2 (WEYERHAEUSER CO [US]) 9 February 2005 (2005-02-09) page 2, paragraphs 1,5,7 page 3, paragraph 12 page 4, paragraph 14-19	1-4,6, 10-15,17
X	WO 99/23117 A1 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; VIAKARI LIISA [FI]; KRUIIS KRISTIINA [FI]; BU) 14 May 1999 (1999-05-14) page 1, lines 4-18 page 4, line 31 - page 5, line 6 claims 1-15	1-22
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 9 August 2011	Date of mailing of the international search report 22/08/2011
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Beins, Ulrika
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057134

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/68500 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]) 16 November 2000 (2000-11-16) page 1, lines 12-15 page 3, lines 4-24 page 5, lines 19-28 page 6, lines 2-33 page 7, lines 19-35 claims 1-15 -----	1-22
X	EP 1 106 732 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 13 June 2001 (2001-06-13) page 2, paragraphs 1,2,9,11 claims 1-15 -----	1-22
X	WO 01/29309 A1 (WEYERHAEUSER CO [US]) 26 April 2001 (2001-04-26) page 9, lines 7-10 claims 1-65 -----	1-22
X	EP 1 077 286 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 21 February 2001 (2001-02-21) page 2, paragraphs 1,2 page 4, paragraph 17 page 11, paragraphs 50,51 claims 1-22 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/057134

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1505208	A2	09-02-2005	BR PI0403160 A	24-05-2005
			CA 2475477 A1	05-02-2005
			JP 2005068631 A	17-03-2005
			MX PA04007598 A	31-03-2005
			US 2005028956 A1	10-02-2005
WO 9923117	A1	14-05-1999	AU 1035199 A	24-05-1999
			FI 974139 A	05-05-1999
WO 0068500	A1	16-11-2000	AT 307924 T	15-11-2005
			AU 766409 B2	16-10-2003
			AU 3273600 A	21-11-2000
			BR 0010310 A	13-02-2002
			CA 2372499 A1	16-11-2000
			CN 1349577 A	15-05-2002
			DE 60023563 D1	01-12-2005
			DE 60023563 T2	27-07-2006
			EP 1268927 A1	02-01-2003
			JP 2002544403 U	24-12-2002
EP 1106732	A2	13-06-2001	AT 318952 T	15-03-2006
			AU 7159300 A	26-04-2001
			DE 60026206 T2	03-08-2006
			ES 2257244 T3	01-08-2006
			ID 27994 A	03-05-2001
			NZ 506264 A	21-12-2001
			PT 1106732 E	30-06-2006
WO 0129309	A1	26-04-2001	AU 8002600 A	30-04-2001
			CA 2384701 A1	26-04-2001
			EP 1238142 A1	11-09-2002
			JP 2003512540 A	02-04-2003
			US 6379494 B1	30-04-2002
EP 1077286	A1	21-02-2001	AR 032131 A1	29-10-2003
			AT 313659 T	15-01-2006
			AU 5340800 A	22-02-2001
			AU 5345700 A	22-02-2001
			BR 0003644 A	27-03-2001
			DE 60024936 T2	20-07-2006
			EP 1077285 A1	21-02-2001
			ES 2254084 T3	16-06-2006
			KR 20010050109 A	15-06-2001
			PT 1077286 E	31-05-2006
			TW 554122 B	21-09-2003
			US 6228126 B1	08-05-2001
EP 1077286	A1		US 6368456 B1	09-04-2002
			US 6695950 B1	24-02-2004
			US 2002005262 A1	17-01-2002
			ZA 200004176 A	16-05-2002
			ZA 200004177 A	18-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/057134

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D21C5/00 D21H11/20 D21H21/10 D21H21/18 C08B15/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D21C D21H C08B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 505 208 A2 (WEYERHAEUSER CO [US]) 9. Februar 2005 (2005-02-09) Seite 2, Absätze 1,5,7 Seite 3, Absatz 12 Seite 4, Absatz 14-19	1-4,6, 10-15,17
X	----- WO 99/23117 A1 (VALTION TEKNILLINEN [FI]; VIKARI LIISA [FI]; KRUIUS KRISTIINA [FI]; BU) 14. Mai 1999 (1999-05-14) Seite 1, Zeilen 4-18 Seite 4, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 6 Ansprüche 1-15 ----- -/--	1-22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. August 2011	22/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Beins, Ulrika
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/68500 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]) 16. November 2000 (2000-11-16) Seite 1, Zeilen 12-15 Seite 3, Zeilen 4-24 Seite 5, Zeilen 19-28 Seite 6, Zeilen 2-33 Seite 7, Zeilen 19-35 Ansprüche 1-15 -----	1-22
X	EP 1 106 732 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 13. Juni 2001 (2001-06-13) Seite 2, Absätze 1,2,9,11 Ansprüche 1-15 -----	1-22
X	WO 01/29309 A1 (WEYERHAEUSER CO [US]) 26. April 2001 (2001-04-26) Seite 9, Zeilen 7-10 Ansprüche 1-65 -----	1-22
X	EP 1 077 286 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 21. Februar 2001 (2001-02-21) Seite 2, Absätze 1,2 Seite 4, Absatz 17 Seite 11, Absätze 50,51 Ansprüche 1-22 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1505208	A2	09-02-2005	BR PI0403160 A	24-05-2005
			CA 2475477 A1	05-02-2005
			JP 2005068631 A	17-03-2005
			MX PA04007598 A	31-03-2005
			US 2005028956 A1	10-02-2005

WO 9923117	A1	14-05-1999	AU 1035199 A	24-05-1999
			FI 974139 A	05-05-1999

WO 0068500	A1	16-11-2000	AT 307924 T	15-11-2005
			AU 766409 B2	16-10-2003
			AU 3273600 A	21-11-2000
			BR 0010310 A	13-02-2002
			CA 2372499 A1	16-11-2000
			CN 1349577 A	15-05-2002
			DE 60023563 D1	01-12-2005
			DE 60023563 T2	27-07-2006
			EP 1268927 A1	02-01-2003
			JP 2002544403 U	24-12-2002

EP 1106732	A2	13-06-2001	AT 318952 T	15-03-2006
			AU 7159300 A	26-04-2001
			DE 60026206 T2	03-08-2006
			ES 2257244 T3	01-08-2006
			ID 27994 A	03-05-2001
			NZ 506264 A	21-12-2001
			PT 1106732 E	30-06-2006

WO 0129309	A1	26-04-2001	AU 8002600 A	30-04-2001
			CA 2384701 A1	26-04-2001
			EP 1238142 A1	11-09-2002
			JP 2003512540 A	02-04-2003
			US 6379494 B1	30-04-2002

EP 1077286	A1	21-02-2001	AR 032131 A1	29-10-2003
			AT 313659 T	15-01-2006
			AU 5340800 A	22-02-2001
			AU 5345700 A	22-02-2001
			BR 0003644 A	27-03-2001
			DE 60024936 T2	20-07-2006
			EP 1077285 A1	21-02-2001
			ES 2254084 T3	16-06-2006
			KR 20010050109 A	15-06-2001
			PT 1077286 E	31-05-2006
			TW 554122 B	21-09-2003
			US 6228126 B1	08-05-2001

EP 1077286	A1		US 6368456 B1	09-04-2002
			US 6695950 B1	24-02-2004
			US 2002005262 A1	17-01-2002
			ZA 200004176 A	16-05-2002
			ZA 200004177 A	18-02-2002
