



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 300 513 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**09.04.2003 Patentblatt 2003/15**

(51) Int Cl.7: **D21H 21/30**

(21) Anmeldenummer: **02021335.1**

(22) Anmeldetag: **23.09.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **05.10.2001 DE 10149314**

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft  
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Tegtmeyer, Dietrich, Dr.  
51467 Bergisch Gladbach (DE)**

- **Brockmann, Rolf, Dr.  
51469 Bergisch Gladbach (DE)**
- **Hunke, Bernhard  
53783 Eitorf (DE)**
- **Hübbe, Thomas  
51069 Köln (DE)**
- **Bacher, Erwin, Dr.  
51467 Bergisch Gladbach (DE)**
- **Roick, Thomas, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)**
- **Nyssen, Peter-Roger  
41542 Dormagen (DE)**

(54) **Verwendung fester Aufhellerpräparationen zum Aufhellen von Papier**

(57) Verwendung fester, partikulärer Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von Papier, enthaltend

a) 85 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen optischen Aufhellers und

b) 0,1 bis 15 Gew.-% , insbesondere 0,5 bis 10 Gew.

% Restfeuchte,

dadurch gekennzeichnet, dass die Präparation zu mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, insbesondere mehr als 98 Gew.-% aus den Komponenten a) und b) besteht.

**EP 1 300 513 A2**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von festen, partikulären Aufhellerpräparationen zum optischen Aufhellen von Papier.

**[0002]** Die optische Aufhellung von Papier kommt in der Papiermasse, in der Leimpresse und im Papierstrich zur Anwendung. Bei der Aufhellung insbesondere von Papier in der Papiermasse müssen heute verstärkt ökologische Aspekte, z.B. im Sinne von Vermeidung organischer Abwasserfrachten, und ökonomische Aspekte, z.B. im Sinne von kostengünstigen Verfahren, berücksichtigt werden. Stand der Technik ist die Verwendung flüssiger Aufhellerformulierungen, sei es in Form von Lösungen oder von Suspensionen, auch Aufschlämmungen oder Slurries genannt.

**[0003]** Bevorzugt werden durch Sulfogruppen substituierte Stilbenaufheller, insbesondere Triazinylstilbenaufheller eingesetzt, die sich oft durch eine gute Substantivität einerseits auszeichnen, aber entsprechend durch eine begrenzte Kaltwasserlöslichkeit andererseits gekennzeichnet sind. In rein wässrigen Lösungen neigen sie bereits bei niedrigen Konzentrationen zu kristallinen Ausfällungen insbesondere infolge durch Hydratation der Aufhellerverbindungen. Lagerstabile wässrige Lösungen, wie sie z.B. in DE-A-2 928 053 beschrieben sind, enthalten daher zusätzlich erhebliche Mengen an Stellmitteln und organischen Lösungsmitteln.

**[0004]** In DE-A-2 715 864 werden daher als Ausweg "Aufschlämmungen", also Suspensionen optischer Aufheller beschrieben, die durch Mischen der wasserfeuchten Aufhellerpresskuchen mit Dispergiermitteln und gegebenenfalls Elektrolyten, organischen Streckungsmitteln (Harnstoff etc.) sowie Geliemitteln hergestellt werden. Diese Aufschlämmungen sind jedoch, wie in EP-A-385 374 offenbart ist, über einen längeren Zeitraum nicht sedimentationsstabil. In EP-A-385 374 werden daher wässrige Suspensionen der optischen Aufheller in Form ihrer freien Säuren oder Salze für den Einsatz in flüssigen Waschmittel beschrieben, die durch Zugabe eines anionischen Polysaccharides (Verdickungsmittel) gegen Sedimentation stabilisiert werden. Ähnliche, anionische Polyhydroxyverbindungen enthaltende Formulierungen der freien Säuren der optischen Aufheller, werden in EP-A-835 906 für die Anwendung in Papier beschrieben. Diese Suspensionen besitzen jedoch im Hinblick auf ihren wirtschaftlichen Einsatz, insbesondere für die Aufhellung von Papier in der Masse, noch Nachteile. So müssen die Aufhellerkristalle einer Nassmahlung auf eine Teilchengröße von <20 µm, insbesondere <10 µm unterzogen werden und die Löslichkeit in Wasser wird gegebenenfalls erst durch Zugabe von Alkali erzielt.

**[0005]** In DE-A-2 715 864 werden zudem die Vorteile hinsichtlich des Staubverhaltens von Aufschlämmungen gegenüber trockenen Pulvern, die durch Trocknung und Mahlung der wasserfeuchten Presskuchen erhalten werden, herausgestellt.

**[0006]** In DE-A-3 523 207 werden staubarme feste Aufhellerpräparationen für die Anwendung in Textil-Färbebadern beschrieben, die durch Mischung einer sprühgetrockneten optischen Aufhellerformulierung mit einem aromatischen Carbonsäureester oder Fettsäurepolyolester erhalten werden, und die sich durch eine gute Heißwasserlöslichkeit (80°C) auszeichnen.

**[0007]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass feste, partikuläre Aufhellerpräparationen, die vorzugsweise weitgehend oder ganz frei von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere deren Hydratformen, sind, eine im Vergleich zum genannten Stand der Technik verbesserte Lösegeschwindigkeit in Wasser, insbesondere in Kaltwasser, vorzugsweise bei 10 bis 30°C, besitzen und daher für die kontinuierliche und diskontinuierliche Aufhellung von Papier in den oben genannten Verfahren geeignet sind. Insbesondere für die kontinuierliche Applikation in der Papiermasse (pulp) bei der Papierherstellung haben auch höher konzentrierte Lösungen oberhalb von 5 % eine für die Dauer der Applikation ausreichend lange Stabilität gegen Ausfällung.

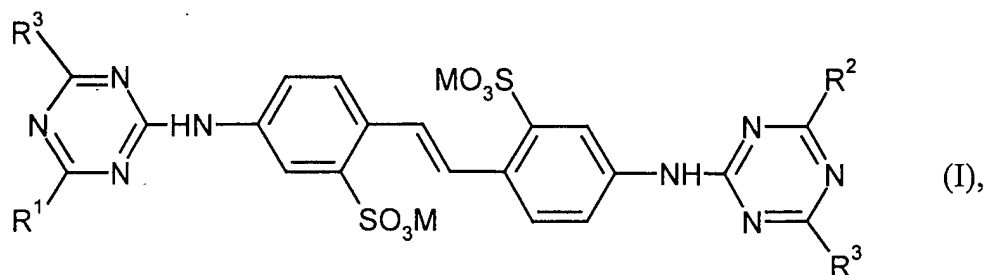
**[0008]** Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung fester, partikulärer Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von Papier, beispielsweise in der Masse oder im Strich, enthaltend

- a) 85 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines optischen Aufhellers und
- b) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% Restfeuchte bezogen auf die feste Präparation

dadurch gekennzeichnet, dass die Präparation zu mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, insbesondere mehr als 98 Gew.-% aus den Komponenten a) und b) besteht.

**[0009]** Im Rahmen der Anmeldung wird unter "wasserlöslich" eine Löslichkeit von >0,1 g/l, vorzugsweise >1 g/l, insbesondere >5 g/l bei 20°C verstanden.

**[0010]** Die optischen Aufheller der Komponente a) sind vorzugsweise Verbindungen aus der Gruppe der 4,4'-bis-(triazinylamino)-stilbene-2,2'-disulfonsäuren, 4,4'-bis-(triazol-2-yl)-stilbene-2,2'-disulfonsäuren, 4,4'-dibenzofuranil-biphenyle, 4,4'-(diphenyl)-stilbene, bis-(benzoxazol-2-yl)-derivate, bis-(benzimidazol-2-yl)-derivate, Cumarine, Pyrazoline, Naphthalimide, Triazinyl-pyrene, 2-styryl-benzoxazole oder -naphthoxazole, Benzimidazol-benzofurane oder -oxanilide. Dabei handelt es sich bevorzugt um Aufheller aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe der Stilbenverbindungen, ganz besonders um Distilbene und Triazinylflavonate der allgemeinen Formel (I)



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Phenoxy; mono- oder disulfoniertes Phenoxy; Phenylamino; mono- oder disulfoniertes Phenylamino; Phenylamino substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, NH-COR, SO<sub>2</sub>NH-R, O-R; Morpholino; Piperidino; Pyrrolidino; -OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl); -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>; -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR; -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>; -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-O-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR; eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde; -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>; -N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); -NH<sub>2</sub>; -OCH<sub>3</sub>; -S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; -S-Aryl; -Cl; -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> oder -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> bedeuten, und

15

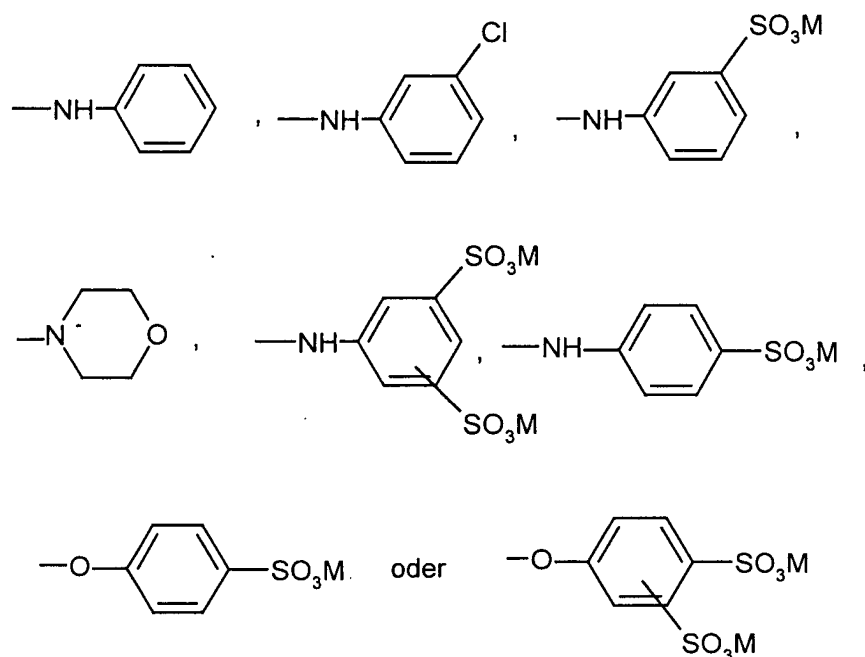
20

R H oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und M den Rest eines Alkali-, Erdalkali, Ammonium- oder Aminsalzes bedeutet. Unter Aminsalzen sind solche der Formel H<sup>+</sup>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> bevorzugt, in denen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig von einander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl oder Phenylalkyl bedeuten oder worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen die Ergänzung zu einem 5 bis 7-gliedrigen gesättigten Stickstoffheterozyklus darstellen, der noch zusätzlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, beispielsweise einen Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin-, Imidazolin- oder Morpholinring, während R<sup>6</sup> für Wasserstoff steht.

25

**[0011]** Insbesondere bedeuten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H; -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Morpholino, -SCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH<sub>2</sub> sowie einen der nachstehenden Reste

30



Bevorzugte Aminosäurereste leiten sich z.B. ab von Glycin, Sarcosin, β-Alanin, Asparaginsäure oder Iminodiessig-

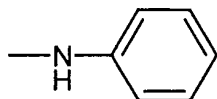
säure.

**[0012]** M ist vorzugsweise H, Na, Li, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder terasubstituiert ist durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder eine Mischung daraus.

**[0013]** Besonders bevorzugt sind optische Aufheller der Formel (I), worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub> und

R<sup>3</sup> für



stehen und

M die obige Bedeutung hat, insbesondere für Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup> steht.

**[0014]** Weiterhin kommen auch optische Aufheller aus der Distilbenreihe in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A-0 385 374 beschrieben sind, sowie kationische Aufheller. Ferner kommen Aufheller in Frage, die durch Kationisierung von anionischen, insbesondere sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Aufhellern, beispielsweise mittels polymerer, quarternärer Ammoniumverbindungen, erhalten werden. Solche Aufheller sind z.B. in WO-A- 9967317 beschrieben.

**[0015]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Präparationen enthalten als Komponente b) Wasser in Form von Restfeuchte. Unter Restfeuchte sei die Menge an Wasser als Feuchtigkeit, bezogen auf die feste Präparation, verstanden, umfassend freies Wasser, eingeschlossenes Wasser und adsorbiertes Wasser, nicht Kristallwasser (d.h. stöchiometrisch in eine Kristallstruktur eingebundenes Wasser) oder Konstitutionswasser [siehe Widmann, Riesen: "Thermoanalyse", Hüthigverlag, Heidelberg 1984]. Bevorzugt sind die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparationen röntgenamorph.

**[0016]** Gegebenenfalls können die festen Aufhellerpräparationen weitere Hilfsstoffe, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, enthalten; als solche sind z.B. zu nennen: Formulierhilfsmittel wie Stellmittel, Verschnittmittel, oberflächenaktive Mittel und/oder Entschäumer, sowie organische Verdickungsmittel oder Schutzkolloide, Konservierungsmittel, Entstaubungsmittel und Elektrolyte. Bevorzugt enthalten die festen Aufhellerpräparationen jedoch aus ökologischen Gründen nur sehr geringe Anteile an organischen Zuschlagstoffen, Hilfsmitteln und/oder Verunreinigungen, insbesondere insgesamt weniger als 5 Gew.-% bezogen auf Aufheller der Komponente a), ganz besonders weniger als 2 Gew.-%.

**[0017]** Als Elektrolyt sind beispielhaft zu nennen Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, oder eines der entsprechenden Kaliumsalze oder Mischungen der genannten Stoffe. Die Menge an Elektrolyt kann kleiner gleich 2 Gew.%, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen Präparation, insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew.-% betragen.

**[0018]** Insbesondere können die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparationen Formulierhilfsmittel der Komponente c) enthalten, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die feste Präparation, wenigstens eines Kondensationsproduktes auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten

B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls

C) einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

**[0019]** Als sulfonierte Aromaten der Komp. A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierte Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

**[0020]** Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

**[0021]** Als nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

**[0022]** Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

**[0023]** Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente c) wird eines auf Basis von

5 A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren, insbesondere Naphthalinsulfonsäuren und sulfonierte Ditolyether,

10 B) Formaldehyd und gegebenenfalls

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin

eingesetzt.

15 **[0024]** Das bei der Kondensation bevorzugt erhaltene Kondensationsprodukt besitzt vorzugsweise einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, besonders bevorzugt von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5.

**[0025]** Die Kondensationsprodukte der Komponente c) können als wässrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

20 **[0026]** Bevorzugte Kondensationsprodukte der Komponente c) weisen einen anorganischen Salzgehalt von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-% auf, bezogen auf die eingesetzte wässrige Lösung bzw. Suspension der Komponente bzw. bezogen auf den eingesetzten Feststoff der Komponente c).

**[0027]** Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente c) einzusetzen.

25 **[0028]** Unter "monomerenarm" wird ein Restmonomeregehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, besonders bevorzugt < 10 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%, verstanden. Unter Restmonomeren werden in diesem Zusammenhang die zur Herstellung des Kondensationsproduktes eingesetzten Reaktanden verstanden.

**[0029]** Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

30 **[0030]** Die Kondensationsprodukte der Komponente c) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man zunächst die sulfonierten Aromaten der Komponente A) gegebenenfalls im Gemisch mit nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) durch Umsetzung der zugrundeliegenden Aromaten mit einem Sulfonisierungsmittel vorzugsweise Schwefelsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Oleum, herstellt.

35 **[0031]** Auf 1 mol des der Komponente A) zugrundeliegenden Aromaten werden vorzugsweise 0,4 bis 3,2 mol, insbesondere 0,8 bis 1,6 mol Sulfonisierungsmittel eingesetzt.

**[0032]** Anschließend erfolgt die Kondensation mit Aldehyden und/oder Ketonen der Komponenten B), vorzugsweise Formaldehyd, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Verbindungen der Komponente C). Die Kondensation erfolgt 40 vorzugsweise in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 0 bis 9. Hierbei werden vorzugsweise pro Mol des sulfonierten Aromaten A) bzw. pro Mol einer Mischung aus sulfonierten Aromaten der Komponente A) und nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) 0,4 bis 1,5 mol, insbesondere 0,4 bis 1,0 mol der Komponente B) eingesetzt.

**[0033]** Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente c) mit einer Base an.

45 **[0034]** Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomeregehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

**[0035]** Die bei den Membrantrennverfahren vorzugsweise bei der Ultrafiltration eingesetzten Membranen besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform ein molecular-weight-cut-off (MWCO) von 1 000 bis 10 000 Dalton.

50 **[0036]** Die Abtrennung der anorganischen Säure mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens erfolgt vorzugsweise auf dem Wege der Diafiltration mit säurestabilen Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen in Querstromfiltrationsweise. Als geeignete Membranen sind dabei beispielsweise Polyhydantoinmembranen zu nennen, wie sie aus EP-A 65 20 44 bekannt sind.

**[0037]** Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2 000 bis 10 000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

55 **[0038]** In einer besonderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen zu verwendenden festen Aufhellerpräparationen eine Komponente d) aus der Gruppe der anorganischen Feststoffe, wie z.B. Schichtsilikate wie Bentonit bzw. Montmorillonit, gegebenenfalls hydrophobierte hochdisperse, amorphe pyrogene Kieselsäuren, hochdisperse

## EP 1 300 513 A2

Kieselsole, feinstteiliges, gegebenenfalls hydrophobiertes Kaolin oder hochdisperses Aluminiumoxid; insbesondere besitzt die Komponente d) eine spezifische Oberfläche [B.E.T.-Methode] von 2 bis 1 500, vorzugsweise 10 bis 800 m<sup>2</sup>/g.

**[0039]** Weiterhin können die Aufhellerpräparationen noch organische Verdickungsmittel enthalten.

**[0040]** Als geeignete Verdickungsmittel sind solche aus der Gruppe der anionischen oder nicht-ionischen organischen wasserlöslichen Polymere zu nennen, die im weiteren Sinne auch als Schutzkolloide für die feste Aufhellerpräparation verstanden werden können. Besonders bevorzugt sind organische Verdickungsmittel, die vorzugsweise eine Löslichkeit in Wasser von > 100 g/l bei 20°C besitzen.

**[0041]** Vorzugsweise wird als organisches Verdickungsmittel eine Verbindung eingesetzt, deren 4 %ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von  $\geq 2$  mPa.s aufweist.

**[0042]** Bevorzugte organische Verdickungsmittel sind Verbindungen, ausgewählt aus nachfolgenden Gruppen:

- Dextrine oder Cyclodextrine,
- Stärke und Stärkederivate, insbesondere abgebaute oder teilabgebaute Stärke,
- anionische Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Xanthan oder Carboxymethylcellulose
- Cellulosederivate wie z.B. Methylcellulose, insbesondere Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose,
- partiell hydrolysierte Polymerisate von Vinylacetat, vorzugsweise Polyvinylalkohol, mit einem Hydrolysegrad von mehr als 70% und/oder Vinylalkohol-Copolymerisate, vorzugsweise Copolymere aus Vinylacetat und Alkylvinylester, die partiell oder vollständig verseift sind, sowie Polyvinylalkohol selbst,
- Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon, oder Copolymerisate mit Vinylestern,
- Polyacrylamide (vorzugsweise nicht ionisch oder anionisch).

**[0043]** Bevorzugt kommen als Verdickungsmittel Stärke, derivatisierte Stärke und insbesondere abgebaute Stärke in Frage.

**[0044]** Abgebaute Stärke wird beispielsweise erhalten, indem man z.B. native Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke einem oxidativen, thermischen, enzymatischen oder hydrolytischen Abbau unterwirft. Bevorzugt sind hierbei oxidativ abgebaute Stärken, besonders bevorzugt ist mit Hypochlorit oxidativ abgebaute Kartoffelstärke.

**[0045]** Weiterhin kommen insbesondere Dextrine und Cyclodextrine in Frage. Als Dextrine werden vorzugsweise Weißdextrine, Gelbdextrine sowie Maltodextrine mit einer Kaltwasserlöslichkeit von größer 50 Gew.-%, vorzugsweise größer 90 %, gemessen bei 10 g auf 200 ml Wasser bei 20°C, verstanden.

**[0046]** Bevorzugte Cyclodextrine sind solche vom Typ  $\alpha$ -CD mit 6 Glucopyranose-Einheiten,  $\beta$ -CD mit 7 Glucopyranose-Einheiten und  $\gamma$ -CD mit 8 Glucopyranose-Einheiten sowie verzweigte AB, AC, AD-Diclosyl-CD und Mischungen der genannten Dextrine.

**[0047]** Als bevorzugte anionische Polyhydroxyverbindungen kommen Polysaccharide, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose in Frage.

**[0048]** Als Cellulosederivate können als Verdickungsmittel bevorzugt Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose eingesetzt werden.

**[0049]** Insbesondere kommen als Verdickungsmittel wenigstens partiell hydrolysierte (verseifte) Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat, welche in Wasser vollständig dispergierbar, vorzugsweise vollständig löslich sind, in Frage. Bevorzugt sind hydrolysierte Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 97 %, vorzugsweise von 80 bis 92 %, einem Molekulargewicht von 1000 bis 150.000, vorzugsweise 2000 bis 100 000 g/mol sowie einer Auslaufviskosität (bestimmt an einer 4 %igen wässrigen Lösung bei 20°C) von 2 bis 35 mPa.s, vorzugsweise 2 bis 10 mPa.s.

**[0050]** Besonders bevorzugt sind partiell hydrolysierte Polyvinylalkohole sowie Polyvinylalkohol selbst.

**[0051]** Unter Copolymerisate von Vinylacetat werden als Verdickungsmittel insbesondere voll- oder teilverseifte Vinylalkohol-Copolymerisate verstanden, insbesondere vollverseifte Copolymere aus Alkylvinylester und Vinylacetat mit einem Anteil an Alkylvinylester von vorzugsweise 5 bis 20 mol-%, ganz besonders Copolymere aus Alkylvinylacetat und Vinylacetat.

**[0052]** Weiterhin kommen als Verdickungsmittel Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon in Frage, die in Wasser vollständig dispergieren.

**[0053]** Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon beträgt vorzugsweise 2 000 bis 1 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 150 000 g/mol.

**[0054]** Ganz besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von N-Vinylpyrrolidon sowie Copolymerisate mit Vinylestern und Na-Methacrylat.

**[0055]** Die Aufheller der Komponente a), insbesondere der allgemeinen Formel (I), sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden und werden i.d.R. als freie Säure oder als ihre Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze eingesetzt.

**[0056]** Die Herstellung der festen Aufhellerpräparationen erfolgt vorzugsweise durch Trocknung einer konzentrierten Lösung der beschriebenen Aufheller gegebenenfalls zusammen mit den genannten Hilfsstoffen.

**[0057]** Das Verfahren zur Herstellung der festen Aufhellerpräparationen ist bspw. dadurch gekennzeichnet, dass man die optischen Aufheller der Komponente a) vorzugsweise in fester Form als gefinierte oder ungefinierte Pulver, Granulate oder als wasserfeuchte Presskuchen, in einem wässrigen Medium, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil der Komponenten c) und/oder d) sowie gegebenenfalls weiteren Additiven, vollständig löst und anschließend trocknet.

**[0058]** Bevorzugt wird dabei ein wässriges Medium verwendet, das einen pH-Wert von 6,5 bis 12, insbesondere von 7,5 bis 12 aufweist. Im allgemeinen wird eine Temperatur von 15 bis 98°C, vorzugsweise von 40 bis 98°C, insbesondere von 60 bis 95°C zur Erzielung einer vollständigen Lösung angelegt. Gegebenenfalls kann eine Klärfiltration der Lösung zur Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte (z.B. von Triazininen) erforderlich sein.

**[0059]** Im Anschluss daran wird gegebenenfalls die wässrige Lösung vorzugsweise auf einen pH von 6,5 bis 10, insbesondere 7 bis 9,5, eingestellt und mittels Trocknung in die erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation überführt. Als geeignetes Verfahren für die Trocknung ist insbesondere die Sprühtrocknung, vorzugsweise Einstoffsprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen oder Sprühtrocknung mittels Zerstäubungsscheiben, Gefriertrocknung mit vor- oder nachgeschalteter Granulation oder Trockenaufarbeitung, Sprühgefriertrocknung, Aufbau- granulation beispielsweise nach dem Teller- oder Trommelgranulationsverfahren gegebenenfalls mit teilweise vorge- trocknetem Produkt, Wirbelschichttrocknung und -granulation, Mischeragglomeration und -trocknung gegebenenfalls in Kombination mit Wirbelschicht- bzw. Fließbettrocknung, zu nennen. Ferner kommen Verfahren wie Mischagglomeration in Suspension mit gegebenenfalls nachgeschalteter Wirbelschicht- oder Fließbettrocknung, Granulation mittels Pastenverformung und nachgeschalteter Nachrocknung und Zerkleinerung oder Pelletierung sowie Dampfstrahlagglomeration in Frage. Kombinationen der genannten Verfahren sind ebenfalls möglich.

**[0060]** Besonders bevorzugt sind die Verfahren der Sprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen, die Sprühtrocknung mit integrierter und/oder nachgeschalteter Wirbelschicht-Agglomeration und/oder -Trocknung, die Aufbaugranulation nach dem Tellerverfahren sowie die Wirbelschichtgranulation und -trocknung.

**[0061]** Insbesondere weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparationen eine Restfeuchte (Komponente b)) von 0,1 bis 15 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.% und eine mittlere massenbezogene Partikelgröße von größer gleich 5 µm, insbesondere 5 bis 5000 µm, vorzugsweise 15 bis 2000 µm und insbesondere von 40 bis 1000 µm auf. Die erfindungsgemäßen zu verwendeten festen Aufhellerpräparationen basieren insbesondere auf einer kugelförmigen oder kugelformähnlichen oder davon abgeleiteten Partikelstruktur. Es kommen auch Agglomerate von Partikeln aus den genannten Formen im Bereich der angegebenen Partikelgröße in Frage. Erfindungsgemäß können die festen Aufhellerpräparationen Pulver, Granulate oder sog. Microgranulate (z.B. aus Einstoffdüsen- Sprühtrocknung) sein.

**[0062]** Im Anschluss an die Trocknung können die festen Präparationen mit an sich bekannten Methoden aufgearbeitet, insbesondere entstaubt werden. Die Entstaubung kann sowohl direkt in Verbindung mit der Trocknung z.B. als Injektionsentstaubung oder Aerosolentstaubung wie auch im Anschluss an die Trocknung beispielsweise in einem Mischer oder einem Fließbett erfolgen.

**[0063]** Als Entstaubungsmittel kommen sowohl wasserlösliche wie auch wasserunlösliche oder schwerlösliche Verbindungen infrage. Derartige Mittel sind an sich bekannt; als Beispiele für wasserlösliche Entstaubungsmittel seien genannt Polyglykole (PEG) und PEG-Block-Copolymere; Als schwerlösliche Entstaubungsmittel seien genannt Weißöle sowie oberhalb 150°C siedende aromatische oder aliphatische Alkylester. Bevorzugte Entstaubungsmittel sind Polyethylenglykol sowie Glycerin-Mono(Di/Tri)essigsäureester.

**[0064]** Die erfindungsgemäße Verwendung der festen Aufhellerpräparationen betrifft das Aufhellen von Papiermassen bei der Papierherstellung ("Massefärbung"), z.B. Zellstoff, Holzstoff (chemical and mechanical pulp), das Aufhellen der in der Papierindustrie üblicherweise verwendeten Streichmassen, d.h. das Aufhellen von ungefüllten, insbesondere aber von gefüllten Papiermassen und pigmentierten Streichmassen, sowie das Aufhellen in der Leim- bzw. Filmpresse.

**[0065]** Die erfindungsgemäße Verwendung ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die feste Aufhellerpräparation entweder selbst oder gegebenenfalls nach Mischen mit Wasser in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leimpresenflotte eingebracht wird.

**[0066]** Unter Mischen mit Wasser wird vorzugsweise Lösen verstanden.

**[0067]** Bei der Anwendung in der Papiermasse kann der Lösevorgang in bzw. während der Zuführung in die Zellstoffmischung und/oder in der Zellstoffmischung selber erfolgen, wobei bevorzugt ist, dass der Lösevorgang vor der

Papierblattbildung vollständig abgeschlossen ist.

**[0068]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung in der Massefärbung oder dem Oberflächenstrich, die vorzugsweise dadurch gekennzeichnet ist, dass die feste Aufhellerpräparation kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, mit einer Konzentration von 0,01 bis 40 Gew.-%, bez. auf die Komponente a), insbesondere 1 bis 25 Gew.-% bei einer Temperatur von 10 bis 75°C, insbesondere 15 bis 55°C, und einem pH von 6,0 bis 12, insbesondere 6,5 bis 11, ganz besonders 6,5 bis 9,5, in Wasser gelöst wird und in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leimpresenflotte eingebracht wird.

**[0069]** Bei der Massefärbung kann vorzugsweise eine wässrige Lösung der festen Aufhellerpräparation der Papiermasse in jeder Stufe des Papierherstellungsprozesses vor der Blattbildung zugegeben werden.

**[0070]** Unter kontinuierlich sei verstanden, dass die feste Aufhellerpräparation in der gewünschten Konzentration, bezogen auf den Stoffstrom der Papiermasse, fortlaufend der Papiermasse zudosiert wird; dies geschieht vorteilhafterweise, in dem sowohl die feste Aufhellerpräparation als auch Wasser in einem bestimmten Verhältnis zur Aufhellerpräparation, beispielsweise in einem Rührwerksbehälter, kontinuierlich zusammengeführt werden, dabei der optische Aufheller gelöst wird und die erhaltene, i.A. konzentrierte, Lösung dem Stoffstrom oder dem Verdünnungswasser der Papiermaschine im gewünschten Verhältnis zudosiert wird.

**[0071]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung in Streichmassen zum optischen Aufhellen von Papier.

**[0072]** Die bevorzugten Streichmassen enthalten bspw. als Bindemittel bspw. Kunststoffdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Butadien-Styrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Acrylsäureestern, Ethylen-Vinylchlorid oder Ethylen-Vinylacetat oder auf Basis von Homopolymerisaten, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyethylen, Polyvinylacetat oder Polyurethanen. Ein bevorzugtes Bindemittel besteht aus Styrol-Butylacrylat- oder Styrol-Butadien-Acrylsäure-Mischpolymerisaten. Weitere Polymerlatice sind beispielsweise in US-A 3 265 654 beschrieben. Zum Pigmentieren der Streichmassen dienen üblicherweise Aluminiumsilikate, wie China-Clay und Kaolin, ferner Bariumsulfat, Satinweiss, Titandioxid oder natürliches bzw. gefälltes Calciumcarbonat.

**[0073]** Die Streichmassen enthalten vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% eines mindestens Weißpigmentes. Das Bindemittel wird vorzugsweise in einer Menge verwendet, die ausreicht, dass der Trockengehalt an polymerer Verbindung 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% des Weißpigmentes ausmacht. Die Menge der erfindungsgemäß einzusetzenden festen Aufhellerpräparation berechnet sich vorzugsweise derart, dass der Aufheller der Komponente a) in Mengen von 0,005 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf Weißpigment, vorliegt.

**[0074]** Die Streichmasse kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man die Komponenten in beliebiger Reihenfolge bei Temperaturen von 10 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, mischt. Zu den Komponenten zählen hier auch die üblichen Hilfsmittel, die zur Regulierung der rheologischen Eigenschaften, wie Viskosität oder Wasserrückhaltevermögen, der Streichmassen eingesetzt werden können. Solche Hilfsmittel sind z.B. natürliche Bindemittel, wie Stärke, Casein, Protein oder Gelatine, Celluloseether, wie Carboxyalkylcellulose oder Hydroxyalkylcellulose, Algin säure, Alginate, Polyethylenoxid oder Polyethylenoxidalkylether, Mischpolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Kondensationsprodukte vom Formaldehyd mit Harnstoff oder Melamin, Polyphosphate oder polyacrylsäure Salze.

**[0075]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparationen werden entweder in die fertige Streichmasse oder in eine der Komponenten der Streichmasse eingearbeitet. Die festen Präparationen können dabei direkt zugegeben oder ebenfalls in Form von wässrigen Lösungen zugesetzt werden. Wässrige Lösungen werden gegebenenfalls kontinuierlich hergestellt und in den Prozess des sog. Zwischenschrittes kontinuierlich eingebracht.

**[0076]** Die Streichmasse kann zum Beschichten von cellulosebasierenden Materialien, insbesondere Papier, Holz, Folien, wie z.B. Cellulose, Cellulosetriacetat, Baumwoll-Textilstoffen etc. verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Anwendung auf Papier, Pappe und Karton sowie Photopapieren.

**[0077]** Die Streichmasse kann auf das Substrat durch jedes herkömmliche Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise mit einem Luftmesser, einem Streichmesser, einer Bürste, einer Rolle, einer Rakel oder einem Stab, worauf dann die Beschichtung z.B. mit einem Infrarottrockner, Heißlufttrockner und/oder Kontakttrockner bei Temperaturen der Substratoberfläche im Bereich von 60 bis 200°C, vorzugsweise von 90 bis 130°C, bis auf eine Restfeuchte von 3 bis 6 Gew.-% getrocknet wird.

**[0078]** Durch die Verwendung der oben beschriebenen festen Aufhellerpräparationen zeichnen sich weiterhin die erhaltenen Beschichtungen durch eine optimale Verteilung der optischen Aufheller über die gesamte Oberfläche und eine dadurch bedingte Steigerung des Weißgrades sowie eine hohe Lichtechtheit aus.

**[0079]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aufhellerpräparationen zeichnen sich weiterhin durch eine Reihe von Vorteilen aus. Als feste, konzentrierte, partikuläre Präparationen sind sie gut rieselfähig, dosierbar und gegebenenfalls staubarm bzw. staubarm einstellbar.

**[0080]** Ganz besonders besitzen sie in Wasser bei pH oberhalb von 6,5 und bei einer Temperatur von 10 bis 55 °C, insbesondere Kaltwasser von 10-30 °C ein sehr hohes und rückstandsfreies Lösevermögen in Verbindung mit einer guten Benetzung, geringer Klumpenbildung, einer hohen Lösegeschwindigkeit, und einer ausreichend langen Stabilität der Lösungen gegen Ausfällungen bei Konzentrationen von bis zu 40 Gew.%, insbesondere bis zu 25 Gew.%.  
 55

**[0081]** Die festen Aufhellerpräparationen können für die Oberflächenanwendung in den üblichen Leim- und Filmpressenflotten verwendet werden, dabei portionsweise oder kontinuierlich in Form der festen Präparationen oder daraus hergestellten konzentrierten Lösungen zugegeben werden.

5 **Beispiel 1:**

**[0082]** Herstellung einer 10 %igen Lösung einer erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparation: An einem Labormagnetrührer wurden bei Raumtemperatur in einem Becherglas 90 ml deionisiertes Wasser vorgelegt und unter intensivem Rühren 10 g einer mittels Einstoffsprühtrocknung erhaltenen festen Aufhellerpräparation enthaltend

94,4 Gew.% des Natriumsalzes des optischen Aufhellers der Formel (I), worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub> und

15 R<sup>3</sup> für



bedeutet,

5,6 Gew.-% Restfeuchte (Bestimmung mittels IR-Trocknung bei 110°C, bis zur Gewichtskonstanz)

25 eingebracht und vollständig gelöst.

**[0083]** Die erhaltene etwa 10 %ige klare Lösung hatte einen pH von 8,5 und war über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden stabil.

**[0084]** In Fig. 1 ist das Roentgenbeugungsspektrum der eingesetzten festen Aufhellerpräparation abgebildet (Reflexions-Diffraktometer D5000, Siemens AG, mit automatischer Aperturblende). Die Präparation zeigte keine kristallinen Anteile des Aufhellers. Der E1/1 Wert als Maß für die mittels Extinktion bei einer Wellenlänge von 350 nm ermittelte Farbstärke betrug 546.

**Beispiel 2:**

35 **[0085]** Herstellung einer 10 %igen Lösung einer weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparation:

An einem Labormagnetrührer wurden bei Raumtemperatur in einem Becherglas 90 ml deionisiertes Wasser vorgelegt und unter intensivem Rühren 10 g einer mittels Einstoffsprühtrocknung erhaltenen festen Aufhellerpräparation enthaltend

40 94,5 Gew.% des Natriumsalzes des optischen Aufhellers der Formel (I), worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub> und

45 R<sup>3</sup> für



bedeutet,

0,5 Gew.% Baykanol®SL (Bayer AG, Formaldehyd-Kondensationsprodukt der Komp.c) auf Basis von sulfonierten Ditolylether) und

55 5,0 Gew.% Restfeuchte (Bestimmung mittels IR-Trocknung bei 110°C, bis zur Gewichtskonstanz) eingebracht und vollständig gelöst.

**[0086]** Die erhaltene etwa 10 %ige klare Lösung hatte einen pH von 8,6 und war über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden stabil.

[0087] In Fig. 2 ist das Roentgenbeugungsspektrum der eingesetzten festen Aufhellerpräparation abgebildet. Die Präparation zeigte keine kristallinen Anteile des Aufhellers.

[0088] Der E1/1 Wert als Maß für die mittels Extinktion ermittelte Farbstärke betrug ebenfalls 546.

5 **Beispiel 3:**

[0089] Herstellung einer 10 %igen Lösung einer weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden festen Aufhellerpräparation:

10 [0090] An einem Labormagnetrührer wurden bei Raumtemperatur in einem Becherglas 90 ml deionisiertes Wasser vorgelegt und unter intensivem Rühren 10 g einer festen Aufhellerpräparation wie in Beispiel 2, welche jedoch im Anschluß an die Sprühtrocknung in einem Mischer mit 0,6 Gew.% bezogen auf die feste Präparation Triacetin (Glycerintriacetat) nachentstaubt war, eingebracht und vollständig gelöst.

[0091] Die erhaltene etwa 10 %ige klare Lösung hatte einen pH von 8,2 und war über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde stabil.

15 [0092] In Fig. 3 ist das Roentgenbeugungsspektrum der eingesetzten festen Aufhellerpräparation abgebildet. Die Präparation zeigte keine kristallinen Anteile des Aufhellers, lediglich Anteile von Elektrolyt in Form von Halit (NaCl). Der E1/1 Wert als Maß für die mittels Extinktion ermittelte Farbstärke betrug 535.

20 **Beispiel 4:** erfindungsgemäße Verwendung in der Papiermassefärbung

[0093] In einem Laborblattbildner wurden 200 ml einer 2,5 %igen wässrigen Zellstoffmischung, enthaltend 30 Teile nordischen Langfasersulfatzellstoff und 70 Teile nordischen Kurzfasersulfatzellstoff vorgelegt und mit 800 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden die Aufhellerlösungen der Beispiele 1-3 entsprechend den in Tabelle 1 dargestellten Konzentrationen<sup>1</sup> der Aufhellerwirkstoffe unter Rühren eingebracht und nach 10 Minuten Rühren das Handblatt auf dem Sieb geformt; die erhaltenen Blätter wurden anschließend auf einem Trocknungszyylinder bei einer Temperatur von 95 °C vorsichtig getrocknet und für einen Zeitraum von 12 Stunden bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert.

30

Beurteilt wurden	die Farbmetrischen Werte L*, a*, b* (Cielab 1976), der CIE-Weißgrad, der TAPPI-Weißgrad und die visuelle Überprüfung der weißgetönten Papierblätter.
------------------	---

35 [0094] Vergleichsweise besaßen nicht aufgehellte Papiere derselben Stoffmischung einen CIE-Weißgrad von 74% und einen TAPPI-Weißgrad von 87%.

40

45

50

55

<sup>1</sup>: Angabe in Gew.% bezogen auf den Feststoffanteil der Zellstoffmischung für einen Bezugsaufhellerwirkstoff mit einem E1/1 von 135.

Tabelle 1

Aufhellerlösung gemäß	Konzentr. Bezugswirkstoff %	visuell	CIE %	TAPPI	L*	a*	b*
Beispiel 1	0,40	Gut	136,3	102,6	96,26	3,02	-10,34
E1/1=546	0,80	Gut	144,7	106,2	96,49	3,31	-12,15
Beispiel 2	1,60	Gut	149,4	109,4	96,60	3,13	-13,19
E1/1=546	0,40	Gut	136,7	102,9	96,35	3,03	-10,38
E1/1=546	0,80	Gut	145,5	106,5	96,52	3,38	-12,32
Beispiel 3	1,60	Gut	148,2	109,7	96,99	3,03	-12,72
E1/1=535	0,40	Gut	136,1	102,6	96,46	2,90	-9,96
E1/1=535	0,80	Gut	145,5	106,4	96,54	3,33	-12,42
E1/1=535	1,60	Gut	149,0	109,8	96,88	3,10	-12,96

**Beispiel 5:** erfindungsgemäße Verwendung im Papierstrich

**[0095]** Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m<sup>2</sup>) wurden auf einem Laborrakelgerät (Firma Erichsen, K-Control-Coater, Modell K 202) mit Streichfarben folgender Zusammensetzung bestrichen:

- 60 Teile Calciumcarbonat
- 40 Teile Kaolin
- 10 Teile SBR-Latex
- 1 Teil Polyvinylalkohol

0,25 Teile Polyacrylsäure

5 **[0096]** Der pH-Wert der Streichfarbe wurde mit verdünnter Natronlauge auf 8-8,5 eingestellt und der Feststoffgehalt der Streichfarbe durch Zusatz von Wasser auf 60 - 65 % eingestellt. Die Streichfarbe wurde in 3 Teile geteilt und in je einem Teil der Streichfarbe wurden die in Beispiel 1 bis 3 beschriebenen festen Aufhellerpräparationen in einer Menge von 5 g bezogen auf 1 kg Streichfarbe homogen eingebracht und über einen Zeitraum von 10 min gelöst.

10 **[0097]** Die so bestrichenen Blätter wurden 1 min bei 95°C im Trockenzylinder getrocknet und danach für 3 Stunden bei 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert, bevor sie vermessen wurden. Es resultierten in allen 3 Fällen Papiere mit einem sehr hohen Weißgrad und guter Egalität.

**Beispiel 6:** (Anwendung in der Papier-Leimpresse)

15 **[0098]** Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m<sup>2</sup>) wurden auf einer Laborleimpresse (Firma Werner Matthis AG, TYP-Nr. HF 18374) mit wässrigen Flotten benetzt enthaltend

50 g/l Stärke und

1 g/l feste Aufhellerpräparationen entsprechend den Zusammensetzung aus Beispiel 1 bis 3.

20 **[0099]** Der pH-Wert der Flotten betrug etwa 7. Die Naßaufnahme betrug dabei ca. 50-60 %.

25 **[0100]** Anschließend wurden die Blätter 1 min bei 95°C im Trockenzylinder getrocknet und danach für 3 Stunden bei 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert, bevor sie vermessen wurden. Es resultierten in allen drei Fällen Papiere mit einem sehr hohen Weißgrad.

30 **Beispiel 7:** erfindungsgemäßes kontinuierliches Verfahren zum kontinuierlichen Lösen und zur Verwendung in der Papiermassefärbung

35 **[0101]** Die in Beispiel 1 beschriebene feste Aufhellerpräparation wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde (stationärer Betrieb) kontinuierlich mittels einer Dosierschnecke in einer Menge von 120 kg/h (Mittelwert über 10 min Austragszeit bei fester Schneckendrehzahl) mittels eines Überfalldispersers zusammen mit 880 l/h 45 °C warmen, teilsalzhaltigem Wasser in einen 500 l fassenden Rührbehälter mit Propellerrührer von oben eingeleitet und gleichzeitig 1000 kg/h der erhaltenen Mischung bodenseitig mittels einer Rotor-Stator-Pumpe entnommen. Die Rührerdrehzahl war dabei so eingestellt, dass eine hohe Mischwirkung erreicht wurde, sodass ein Aufschwimmen von Teilchen der festen Aufhellerpräparation vermieden wurde. Im stationären Zustand betrug die Behälterfüllung etwa 300 l, die mittlere Verweilzeit der Mischung im Rührbehälter 0,3 Stunden. Proben, die in Abständen von 5 min hinter der Austragspumpe entnommen wurden, enthielten die gewünschte klare Lösung der festen Aufhellerpräparation, nur in wenigen Einzelfällen wurden noch < 2mm große Präparationsteilchen entdeckt, die jedoch innerhalb von weniger als 1 min ebenfalls in Lösung gingen. Es wurde nur vernachlässigbares Schäumen im Behälter beobachtet. Die EI/1-Werte der Proben der Lösung lagen im Bereich von 64 +/- 3, die Stabilität der Lösung gegen Ausfällung betrug mehr als 3 Stunden (unter Abkühlung auf Raumtemperatur). Die so erhaltene konzentrierte Lösung war daher hervorragend geeignet, um in den Stoffstrom einer Papiermaschine fortlaufend in gewünschtem Verhältnis (gewünschte Konzentration des Aufhellerwirkstoffes) dosiert zu werden.

40 **[0102]** Mit dem beschriebenen Verfahren war es außerdem möglich, ausreichend stabile, klare Lösungen bis zu einer Konzentration von mehr als 18 Gew.% einzustellen.

45 **[0103]** Mit dem gleichen Verfahren konnten ebenso die festen Aufhellerpräparationen gemäß den Zusammensetzungen aus den Beispielen 2 und 3 mit vergleichbar gutem Ergebnis kontinuierlich gelöst werden. Allerdings betrug die Lösestabilität mit der festen Aufhellerpräparation aus Beispiel 2 mehr als 6 Stunden und es konnten klare Lösungen bis zu einer Konzentration von mehr als 22 Gew.% erhalten werden.

## 50 Patentansprüche

1. Verwendung fester, partikulärer Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von Papier, enthaltend

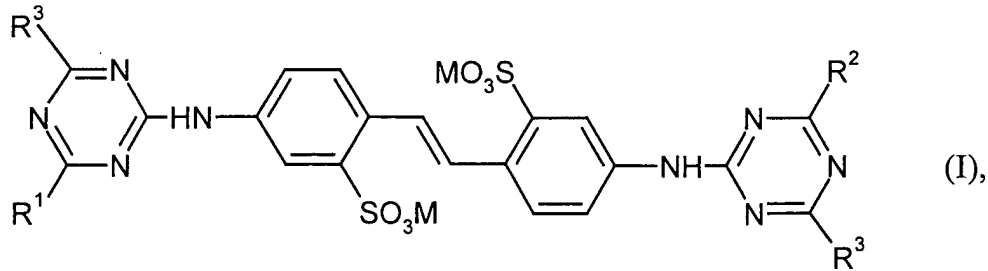
55 a) 85 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines optischen Aufhellers und

b) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.% Restfeuchte,

**dadurch gekennzeichnet, dass** die Präparation zu mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, insbe-

sondere mehr als 98 Gew.-% aus den Komponenten a) und b) besteht.

2. Verwendung fester Auhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Stilbenverbindungen.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der Distilbene oder der Triazinylflavonate der allgemeinen Formel (I)

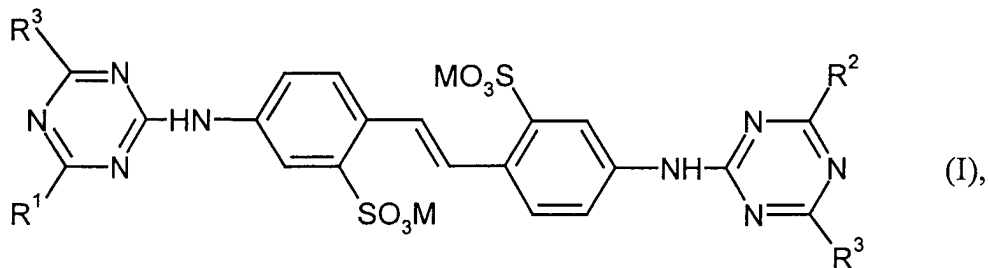


worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander  
 Phenoxy; mono- oder disulfoniertes Phenoxy; Phenylamino; mono oder disulfoniertes Phenylamino; Phenylamino substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, NH-COR, SO<sub>2</sub>NH-R, O-R; Morpholino; Piperidino; Pyrrolidino; -OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl); -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>; -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR; -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>; -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-O-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR; eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde;  
 -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>; -N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); -NH<sub>2</sub>; -OCH<sub>3</sub>; -S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; -S-Aryl;  
 -Cl; -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H; -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>; oder  
 -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> bedeuten, und

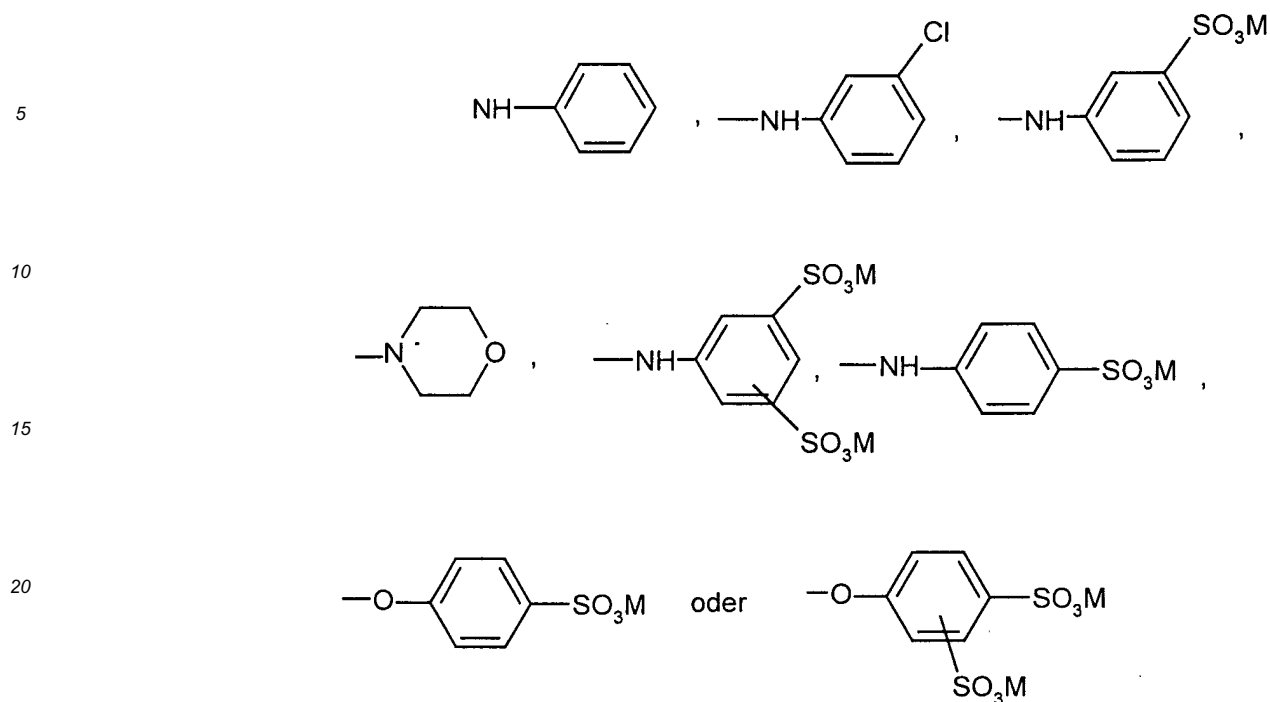
R H oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl und M den Rest eines Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalzes bedeutet.

4. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der Triazinylflavonate der Formel (I)



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander  
 -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, -N(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H; -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -OCH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Morpholino, -SCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH<sub>2</sub> sowie einen der nachstehenden Reste

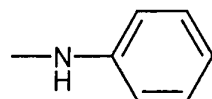


und M der Rest eines Alkali-, Ammonium- oder Aminsalzes bedeutet.

5. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  für  $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ ,

$\text{R}^3$  für



und

M die obige Bedeutung hat, insbesondere für  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  steht.

6. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufhellerpräparationen Pulver sind und eine mittlere massenbezogene Partikelgröße von mehr als  $5\mu\text{m}$  besitzen.

7. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufhellerpräparationen Granulate oder Microgranulate sind mit einer mittleren massenbezogenen Partikelgröße von mehr als  $15\mu\text{m}$ , insbesondere mehr als  $40\mu\text{m}$ .

8. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die festen Aufhellerpräparationen frei sind von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere deren Hydratformen.

9. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die feste Aufhellerpräparation in Wasser gelöst wird und die entstandene wässrige Lösung in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse und/oder Leimpresenflotte eingebracht wird.

10. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1-8 enthaltend zusätzlich

## EP 1 300 513 A2

c) 0,1 - 5 Gew.-% bezogen auf Aufheller der Komp.a) wenigstens eines Kondensationsproduktes auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten

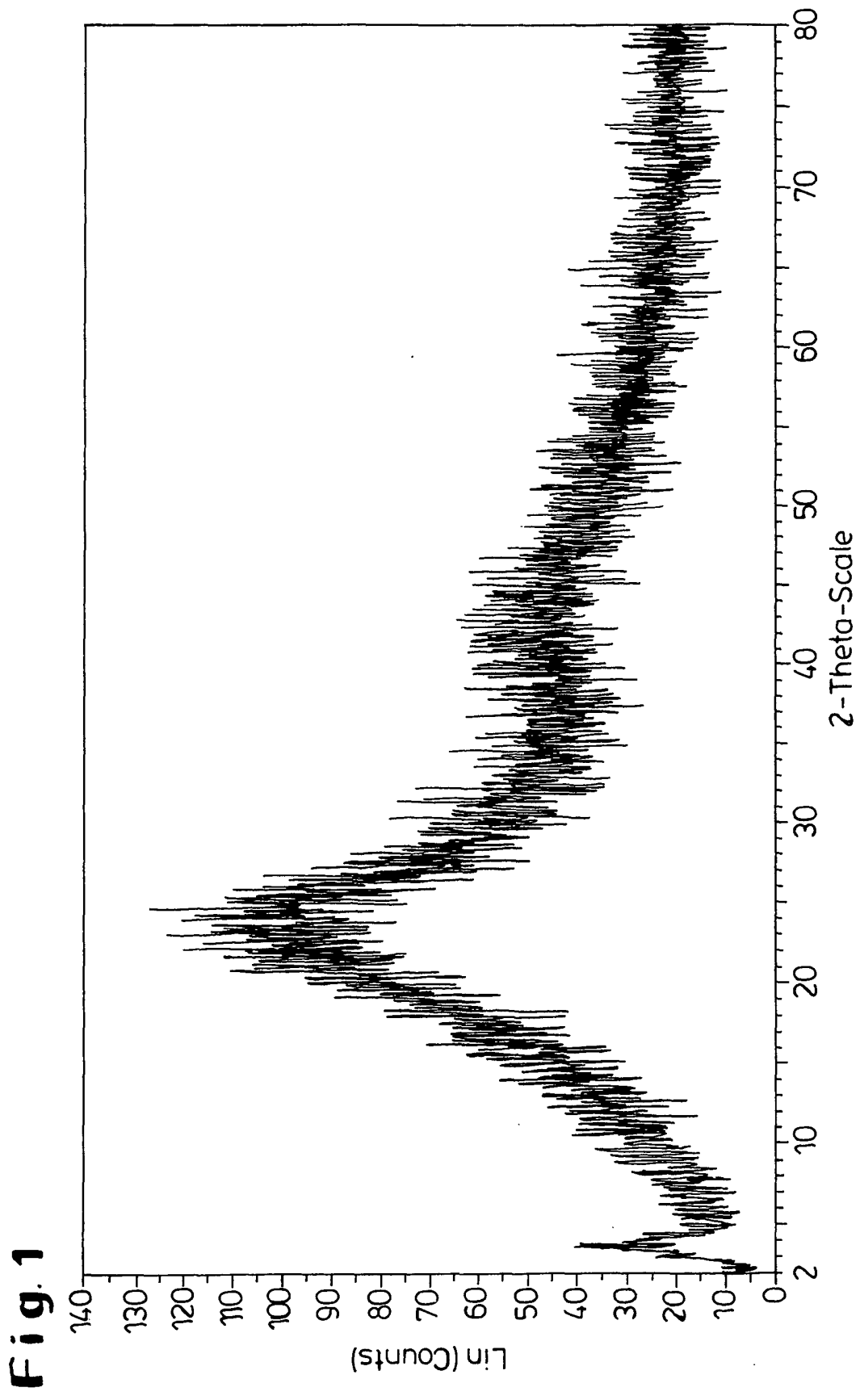
B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls

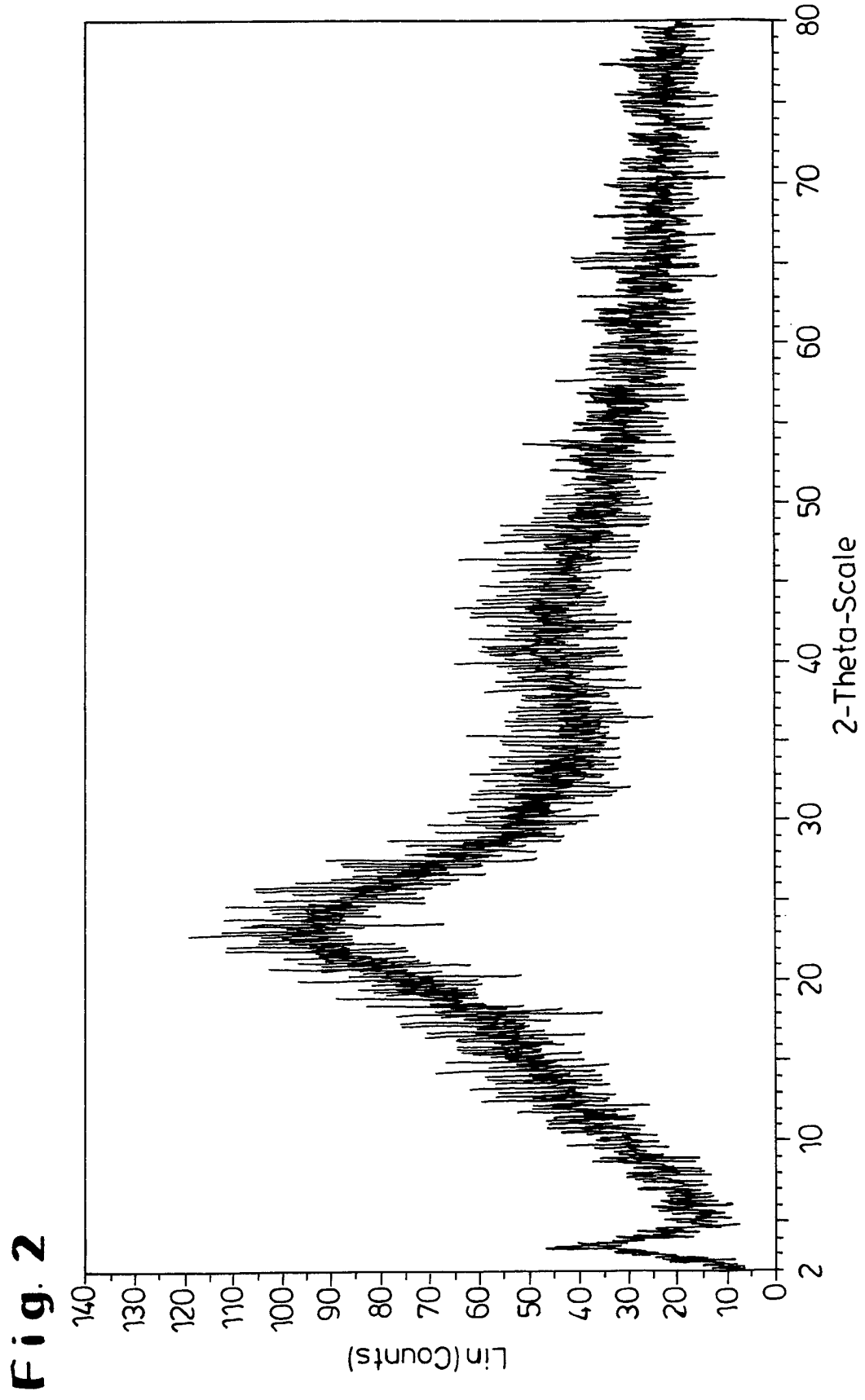
C) einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

und/oder

eines oberhalb von 150°C siedenden aromatischen oder aliphatischen Alkylesters, insbesondere Glycerin-Mono (Di/Tri)essigsäureester.

11. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1-10 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse.
12. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Oberfläche, insbesondere in Papierstreichfarben und Leim- bzw. Filmpressenflotten.
13. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 11 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Lösung der festen Aufhellerpräparation in Wasser mit einer Konzentration von 0,01 bis 40 Gew.-%, bez. auf die Komponente a), insbesondere 1 bis 25 Gew.-% bei einer Temperatur von 10 bis 75°C, insbesondere 15 bis 55°C, und einem pH von 6,0 bis 12, insbesondere 6,5 bis 11, ganz besonders 6,5 bis 9,5 hergestellt und der Papiermasse in jeder Stufe des Papierherstellungsprozesses vor der Trocknung oder der Papierstreichmasse oder Leim- bzw. Filmpressenflotte zugegeben wird.
14. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 11 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Lösung in Wasser und die Zugabe (Dosierung) zur Papiermasse kontinuierlich erfolgt.





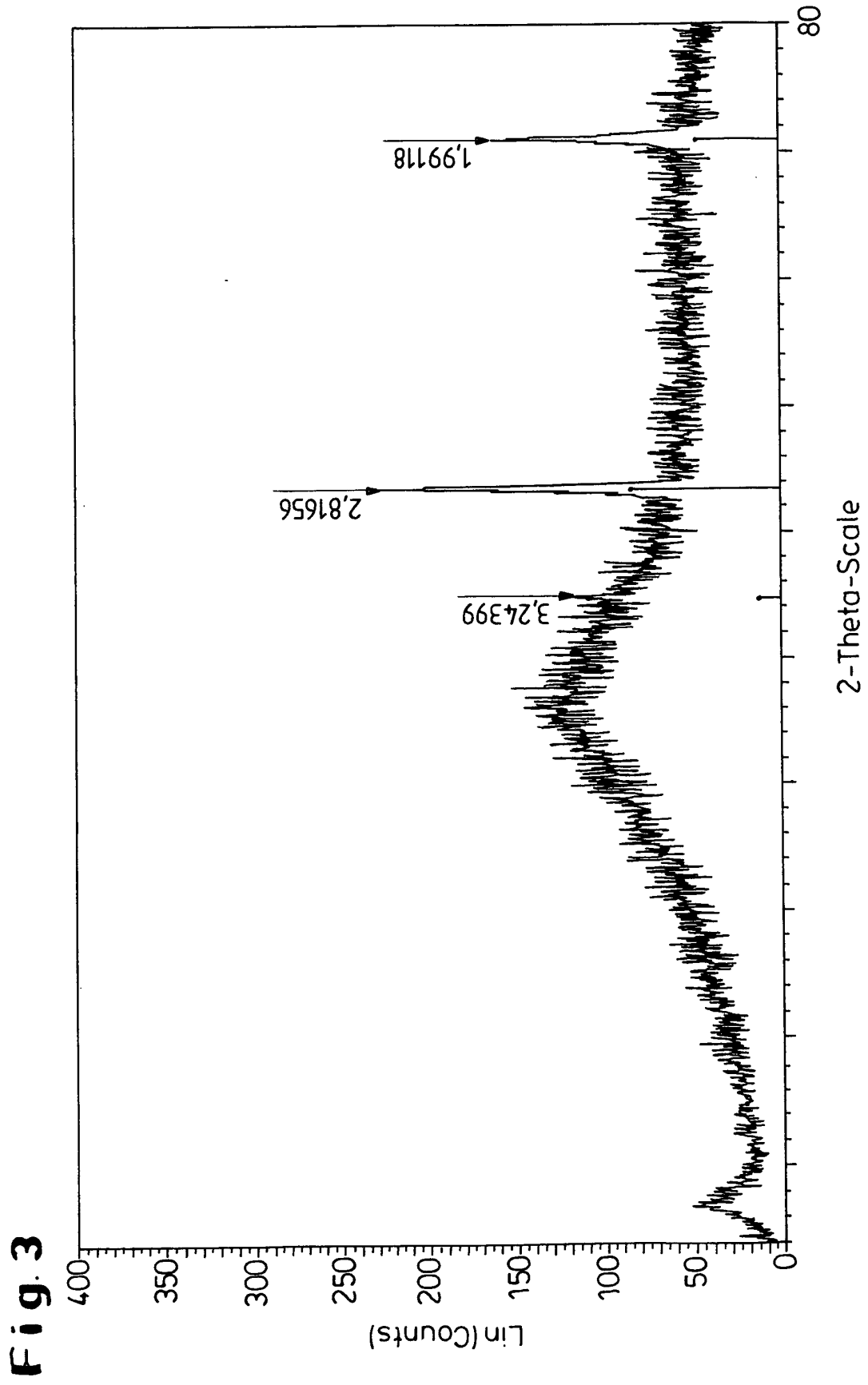


Fig. 3