



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 24 883 T2 2009.01.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 440 109 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 24 883.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IB02/04316

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 775 110.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/033568

(86) PCT-Anmeldetag: 18.10.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.04.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.07.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.01.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.01.2009

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08G 73/02 (2006.01)  
D21H 21/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0125177 19.10.2001 GB

(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

(73) Patentinhaber:

Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG

(72) Erfinder:

FARRAR, John Martin, Rawdon, Leeds, Yorkshire  
LS19 6RQ, GB

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: OPTISCHE AUFHELLER, IHRE ZUSAMMENSETZUNGEN, HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** In der Herstellung von Papier ist es üblich, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel und/oder Fixiermittel zu verwenden, um die Geschwindigkeit der Herstellung oder von anderen Eigenschaften und der Ausbeute von dem Produkt zu verbessern. Diese Hilfsmittel weisen meistens eine kationische Eigenschaft auf, und falls es gewünscht ist, ein optisch aufgehelltes Papier herzustellen, sollte man Vorsicht walten lassen, dass mit der Verwendung von einem anionischen, optischen Aufheller keine Ausfällung durch die Interaktion von den anionischen und den kationischen Substanzen erfolgt. Um eine derartige unerwünschte Ausfällung zu vermeiden, werden die kationischen Wirkstoffe gewöhnlicherweise mit einem ausreichenden Zeitraum nach der Zugabe von der anionischen Komponente hinzugefügt, entweder innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes unmittelbar vor der Bogenformung (d. h. ein paar Sekunden vor dem Übertragen des Faserstoffes auf den Bereich der Papierblattbildung der Anordnung) oder nach der Blattbildung.

**[0002]** In der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung JP 62-106965 A2 werden optische Aufheller aus der 4,4'-bis-Triazinylamino-stilben-2,2'-disulfonsäure-Reihe beschrieben, die hergestellt wurden durch die Umsetzung von 2 molaren Anteilen Cyanurchlorid mit 2 molaren Anteilen Anilin-2,5-disulfonsäure, anschliessender Reaktion mit einem molaren Anteil 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und zum Schluss Umsetzung mit 2 molaren Anteilen von bestimmten festgelegten Aminosäuren (die unter anderem ebenfalls Asparaginsäure und Glutaminsäure beinhalten), die von der natürlichen L-Form oder der synthetischen D,L-Form stammen können; in der Salzform, insbesondere in der Form des Natriumsalzes, werden sie als optische Aufheller von hoher Wasserlöslichkeit beschrieben. Im Hinblick auf ihre Verwendung für das optische Aufhellen von Papier wird angegeben, dass sie nicht effizient für die Verwendung als interne Zusätze, d. h. für die Zugabe zu der Faserstoff-Aufschlammung vor der Herstellung des Papiers sind.

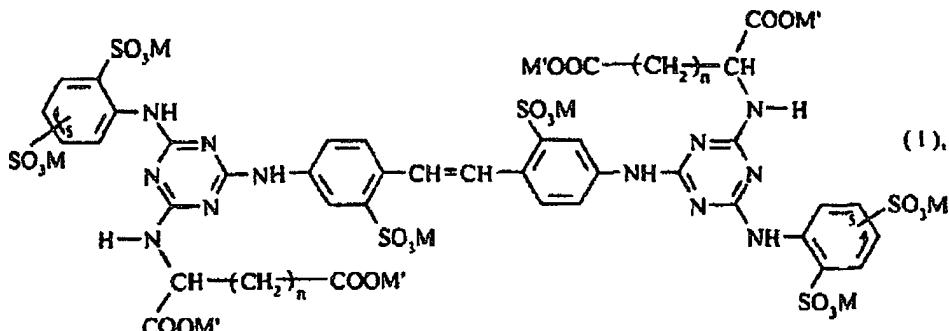
**[0003]** In WO-A-99/67 317 werden wässrige Lösungen aus polykationischen Polymeren beschrieben, die quaternäre Ammoniumgruppen in Salzform als Heteroatom-Glieder der Ketten oder der Ringe enthalten, wobei ein Anteil von den Gegenionen zu den quaternären kationischen Gruppen die anionischen Gruppen der anionischen, optischen Aufheller sind, die mindestens eine anionische Gruppe enthalten, in welchen die kationischen quaternären Ammoniumgruppen in einem beträchtlichen Überschuss gegenüber den anionischen Gruppen von den anionischen, optischen Aufhellern vorliegen, insbesondere im Bereich von 100/60 bis 100/2. Die wässrigen Lösungen von diesen kombinierten Produkten besitzen eine hohe Stabilität und stellen multifunktionelle Reagenzien bereit, welche die Aktivität von den optischen Aufhellern und von den kationischen Polymeren (z. B. als eine Retentionshilfe, eine Entwässerungshilfe oder als Fixiermittel in der Paperherstellung) kombinieren, was in der Produktion von optisch aufgehelltem Papier die Zugabe von optischem Aufheller zusammen mit dem kationischen Polymer ermöglicht, z. B. durch Hinzufügen zu dem Ganzstoff zu irgendeiner Zeit vor der Blattbildung. (Produktkombinationen dieser Art sind ebenfalls für weisse Mineralpigmente in WO-A-01/46 323 beschrieben). Das eingeschränkte Verhältnis von Polymer zu optischem Aufheller beschränkt jedoch entsprechend die Möglichkeit der Verwendung hoher Anteile von dem optischen Aufheller oder von niedrigen Anteilen des kationischen Polymers, so dass diese Produkte, obwohl sie in einem bestimmten Bereich hoch wirksam sind, nicht ausreichen mögen, die Anforderungen von dem vollständigen Bereich der Basispapier- oder Kartonqualitäten zu erfüllen, wie diese in der Papierindustrie auftreten können. Falls der Anteil von den beispielhaften optischen Aufhellern gegenüber den beispielhaften Polymeren auf ein Verhältnis der anionischen Gruppen von den gesamten anionischen optischen Aufhellern zu den kationischen quaternären Ammoniumgruppen von dem gesamten kationischen Polymer gesteigert wird auf ein Verhältnis grundsätzlich oberhalb von 60/100, insbesondere oberhalb von 80/100, um so eine vorherrschende anionische Eigenschaft – wie sie aus dem Gesamtgleichgewicht von den stark anionischen Schwefelgruppen und fakultativ von jeglichen schwach anionischen Carboxy-Gruppen auf der einen Seite und den kationischen quaternären Ammoniumgruppen auf der anderen Seite resultiert – für das kombinierte Produkt zu ergeben, erhöht sich die Viskosität und die Klebrigkeits von der erhaltenen Zusammensetzung, die mit Wasser verdünnt wurde, wie es für die Verwendung z. B. in der Papierherstellung notwendig sein würde, entsprechend mit zunehmender Anionizität, um eine zähflüssige und klebrige Masse („kaugummi artig“) bis hin zu einer harten Masse zu ergeben, welche für praktische Zwecke nicht verwendbar ist, insbesondere in der Papierherstellung.

**[0004]** Es ist jetzt überraschenderweise gefunden worden, dass mit der nachfolgenden – insgesamt anionischen – Kombination ( $P_{AB}$ ) von den vorgegebenen optischen Aufhellern und den vorgegebenen besonderen Polymeren es möglich ist, flüssige und leicht verdünnbare, konzentrierte wässrige Zusammensetzungen von hoher Stabilität herzustellen, in welchen das Verhältnis von den anionischen Gruppen in den optischen Aufhellern gegenüber den kationischen quaternären Ammoniumgruppen in dem Polymer 80/100 oder grösser ist, so dass jeglicher gewünschter Anteil von optischem Aufheller zu Polymer erhältlich ist, wie er für irgendeine Voraussetzung für die Herstellung der verschiedensten Qualitäten von optisch aufgehelltem Papier und Karton

passend sein mag.

**[0005]** Die Erfindung betrifft die definierten kombinierten Produkte ( $P_{AB}$ ), ihre wässrigen Zusammensetzungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

**[0006]** Die Erfindung stellt folglich einen optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) der Formel



bereit, wobei

jedes n unabhängig für 1 oder 2 steht,

die  $\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppe, die mit der delokalisierten Bindung dargestellt ist, mit den Positionen 4 oder 5 verbunden ist, jedes M unabhängig für ein Äquivalent von einem nicht-chromophoren Kation steht,

jedes  $\text{M}'$  unabhängig für Wasserstoff oder M steht,

mindestens ein Anteil von den Kationen M von ( $P_{AB}$ ) kationische Gruppen von einem polykationischen Polyol/Epichlorhydrin/Amin-Polymer ( $P_A$ ) sind, welches quaternäre Ammoniumgruppen in Salzform als heteroatomare Ringglieder oder Kettenglieder enthält, wobei jegliche anderen Kationen aus Alkalimetall-Kationen, unsubstituiertem Ammonium und Ammonium, das mit  $\text{C}_{1-3}$ -Alkyl oder/und mit  $\text{C}_{2-3}$ -Hydroxyalkyl substituiert ist, stammen,

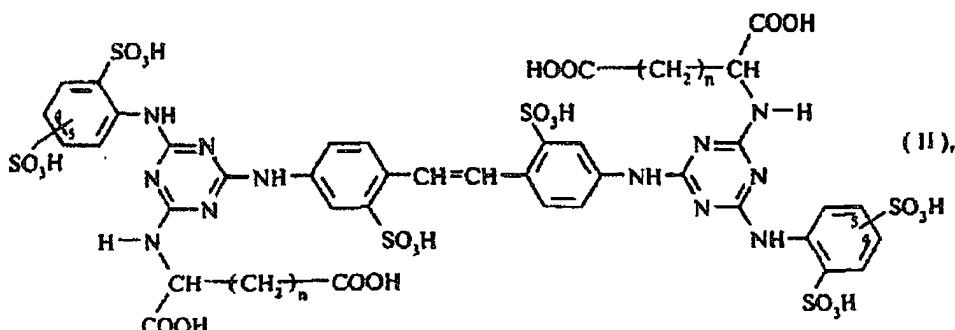
das polykationische Polymer ( $P_A$ ) ein Polymer ist, welches mindestens zum Teil über eine oder mehrere von seinen quaternären Ammoniumgruppen quervernetzt ist,

irgendwelche anderen Gegenionen für die kationischen Gruppen von ( $P_A$ ) nicht-chromophore Anionen von niedermolekularen Säuren sind,

und das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen in dem Anteil des anionischen optischen Aufhellers von ( $P_{AB}$ ) zu der Gesamtmenge der kationischen Ammoniumgruppen in dem polykationischen Polymer-( $P_A$ )Anteil von ( $P_{AB}$ )  $\geq 80/100$  ist.

**[0007]** Die Erfindung stellt ferner eine flüssige, wässrige optische Aufheller-Zusammensetzung (W) bereit, die einen optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) umfasst.

**[0008]** Der Prozess für die Herstellung von den optischen Aufhellern ( $P_{AB}$ ), wie oben definiert, und ihren Zusammensetzungen (W) ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass  
(B) ein anionischer, optischer Aufheller von der Formel



wobei

jedes n unabhängig für 1 oder 2 steht,

und die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, die mit der fliessenden Bindung dargestellt ist, mit den Positionen 4 oder 5 verbunden ist, als freie Säure oder als Alkalimetall- oder/und Ammoniumsalzform vorliegt, wobei Ammonium unsubstituiert oder mit  $\text{C}_{1-3}$ -Alkyl oder/und mit  $\text{C}_{2-3}$ -Hydroxyalkyl substituiert ist,

wahlweise in der Form von einer wässrigen Dispersion oder Lösung ist

hinzugefügt wird zu einer wässrigen Lösung aus

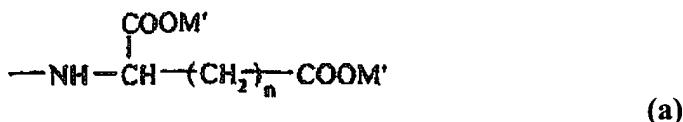
( $P_A$ ) einem polykationischen Polyol/Epichlorhydrin/Amin-Polymer, das quaternäre Ammoniumgruppen in Salzform als heteroatomare Kettenglieder oder Ringglieder von dem Polymer enthält, welches mindestens teilweise über eine oder mehrere von diesen quaternären Ammoniumgruppen quervernetzt ist und in welchen die Gegenionen zu den kationischen quaternären Ammoniumgruppen Anionen von Mineralsäuren, Anionen aus niedermolekularen Carbonsäuren oder Anionen sind, welche aus einem quaternisierenden Reagenz erhalten werden,

oder zu einer wässrigen Lösung von (B) in der Form von einem freien Säure- oder Alkalimetallsalz, zu einer wässrigen Lösung von einer Vorstufe ( $P_{PA}$ ) von ( $P_A$ ) hinzugefügt wird, und wenn er zu einer Vorstufe ( $P_{PA}$ ) von ( $P_A$ ) hinzugefügt worden ist, er weiter umgesetzt wird, um ( $P_A$ ) beziehungsweise ( $P_{AB}$ ) zu bilden, in einem derartigen Verhältnis der Äquivalente, dass die Gesamtmenge der anionischen Gruppen in dem anionischen optischen Aufheller (B) zu der Gesamtmenge der kationischen Ammoniumgruppen in dem polykationischen Polymer ( $P_A$ )  $\geq 80/100$  ist und das erhaltene Produkt ( $P_{AB}$ ) in der Form von einer flüssigen, wässrigen Zusammensetzung (W) vorliegt.

**[0009]** In Formel (I) und in Formel (II) ist die Gruppe  $\text{SO}_3\text{M}$  oder  $\text{SO}_3\text{H}$ , die mit der delokalisierten Bindung dargestellt ist, vorzugsweise mit der Position 5 verbunden.

**[0010]** Wo M nicht ein Gegenion – insbesondere ein quaternäres Ammonium-Kation – von ( $P_A$ ) ist, ist es ein Alkalimetall-Kation (vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium) oder Ammonium, welches entweder unsubstituiert ist oder substituiert mit  $C_{1-3}$ -Alkyl oder/und  $C_{2-3}$ -Hydroxyalkyl (vorzugsweise Mono-, Di- oder Triethanol- oder Isopropanol-Ammonium); unter diesen Kationen sind die Alkalimetall-Kationen bevorzugt, insbesondere Natrium.

**[0011]** Die Radikale der Formel



sind Radikale von Asparagin- oder Glutaminsäure, wahlweise in der M-Salzform, und können das Radikal von D-, L- oder DL-Asparagin- oder DL-Glutaminsäure sein, wahlweise in der M-Salzform.

**[0012]** Die optischen Aufheller (B) können in jeder Form eingesetzt werden, die handelsüblich erhältlich ist, z. B. als Pulver oder Granulate, welche in Wasser aufgelöst werden, bevor sie mit ( $P_A$ ) kombiniert werden oder sie können, mit besonderem Vorteil, in der Form einer wässrigen Lösung direkt aus der Herstellung eingesetzt werden. Gewöhnlicherweise werden sie in einer Dreistufen-Reaktionsfolge durch das Umsetzen von Cyanurchlorid zuerst mit Aminobenzen-2,4- oder -2,5-disulfonsäure, dann mit 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und schliesslich mit Asparagin- oder Glutaminsäure, wahlweise in der Salzform, in wässrigem Medium unter dehydrochlorierenden Bedingungen (z. B. das erste Chlor bei pH 4–7 und bei 5–15°C, das zweite Chlor bei pH 6–9 und bei 10–40°C und das dritte Chlor bei pH-Wert 8–11 und bei 60–100°C, unter Zusatz von Alkalimetall-Hydroxid) hergestellt.

**[0013]** Die quaternären Ammoniumgruppen in ( $P_A$ ) sind kovalent an mindestens zwei Kohlenstoffatome von dem Polymer gebunden. Die Polymere ( $P_A$ ) weisen vorteilhafterweise aliphatische Eigenschaften auf. Sie können weitere Heteroatome enthalten, insbesondere Sauerstoffatome und/oder nicht-quaternäre Aminogruppen. Die Heteroatome in dem Polymer weisen vorzugsweise eine Distanz von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen auf.

**[0014]** Die Polymere ( $P_A$ ) sind aus Epichlorhydrin abgeleitete polyquaternäre Polymere, insbesondere Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Polyolen und Aminen, vorzugsweise sekundären und/oder tertiären Aminen, unter Bedingungen, die mindestens zu einer teilweisen Quervernetzung führen.

**[0015]** Spezifischer sind die von Epichlorhydrin abgeleiteten Polymere ( $P_A$ ) polyquaternäre, mindestens teilweise quervernetzte Polymere, die über eine Zwei- oder Dreistufen-Synthese erhältlich sind, in welcher in der ersten Stufe Epichlorhydrin mit einem Polyol umgesetzt wird, um ein endchloriertes Addukt ( $P_{PA}$ ) zu ergeben und in dem zweiten Schritt wird das endchlorierte Addukt ( $P_{PA}$ ) mit mindestens einem bifunktionellen sekundären oder tertiären Amin umgesetzt, um ein quervernetztes Produkt mit quaternären Ammoniumgruppen in der Polymerstruktur zu erhalten; falls irgendein endständiges Chlor in dem Reaktionsprodukt noch vorhanden ist, kann es in einer dritten Stufe z. B. mit einem monofunktionellen tertiären Amin umgesetzt werden.

**[0016]** Als Ausgangsmaterial können Polyole eingesetzt werden, die vorzugsweise aliphatische Hydroxy-Ver-

bindungen sind, insbesondere polyfunktionelle Alkohole, vorzugsweise Oligohydroxy-Verbindungen mit vorzugsweise zwei bis sechs Kohlenstoffatomen und Polyalkylenglykole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht  $M_w$  von vorzugsweise  $\leq 2.000$  und wobei das Alkylen 2–4 Kohlenstoffatome enthält.

**[0017]** Geeignete Hydroxy-Verbindungen sind insbesondere oligofunktionale alkoholische Alkohole und/oder Poly-(C<sub>2-4</sub>-Alkylen)glykole, insbesondere bi- bis hexa-funktionale aliphatische Alkohole mit bis zu sechs, vorzugsweise drei bis sechs, Kohlenstoffatomen in dem Kohlenwasserstoff-Radikal, insbesondere von der folgenden Formel



in welcher

X das x1-Valenz-Radikal von einem C<sub>3-6</sub>-Alkan bedeutet

und x1 für eine Zahl von 3 bis zu der Zahl der Kohlenstoffatome in X steht,

oder eine Mischung von Oligohydroxyalkanen von Formel (IIIa);

oder eine Mischung von einem oder mehr Oligohydroxyalkanen von Formel (IIIa) mit einem C<sub>2-3</sub>-Alkandiol oder mit Polyalkylenglykolen, insbesondere von der allgemeinen Formel HO-(Alkylen-O)<sub>x2</sub>-H (IIIb), wobei

Alkylen für C<sub>2-4</sub>-Alkylen steht

und x2 für eine Zahl von 2 bis 40 steht.

**[0018]** Die bevorzugten Verbindungen von Formel (IIIa) sind solche der Formel

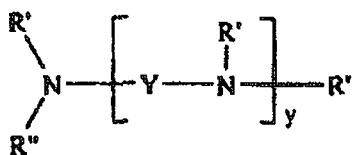


wobei x1' gleich 3 bis 6 ist.

**[0019]** Alkylen in Formel (IIIb) ist Ethylen, Propylen und/oder Butylen und die Polyalkylenglykole von Formel (IIIb) können Homo- oder Copolymeren sein, vorzugsweise wasserlösliche Produkte (mit einer Löslichkeit in Wasser von mindestens 10 g/l bei 20°C und pH 7). Als Polyalkylenglykole von der Formel (IIIb) werden vorzugsweise Polyethylenglykole oder Co-Polyalkylenglykole eingesetzt, welche einen vorherrschenden molaren Anteil an Ethylenoxy-Einheiten enthalten. Insbesondere bevorzugt werden Polyethylenglykole eingesetzt, d. h. Verbindungen der Formel (IIIb), in denen Alkylen nur für Ethylen steht.

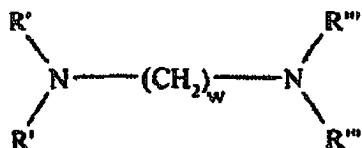
**[0020]** Durch die Reaktion von den Hydroxygruppen mit dem Epichlorhydrin wird der Epoxy-Ring von dem Epichlorhydrin geöffnet und es wird ein entsprechendes Addukt gebildet, welches ein 2-Hydroxy-3-chlor-propyl-1-Radikal enthält. Diese Reaktion wird vorzugsweise in der Abwesenheit von irgendeinem anderen Lösemittel und, insbesondere für Hydroxy, in der Gegenwart von einem Katalysator durchgeführt, der z. B. eine Lewis-Säure ist, vorzugsweise Bortrifluorid, z. B. in der Form von seinem Etherat oder Essigsäure-Komplex. Diese Reaktion ist exotherm und das Epichlorhydrin reagiert mit den zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen und kann, wenn die Reaktion fortschreitet, ebenfalls mit einer Hydroxygruppe von einem 2-Hydroxy-3-chlor-propyl-1-Radikal, welches während der Reaktion gebildet wird, reagieren, so dass einige von den Hydroxygruppen in einem polyfunktionalen, als Ausgangsmaterial dienenden Recktanten [z. B. von der Formel (IIIa)] sogar nicht umgesetzt zurückbleiben können. Abhängig von dem molaren Verhältnis, von der Funktionalität der als Ausgangsverbindung verwendeten Hydroxy-Verbindung und von ihrer Konfiguration – ganz besonders, wenn x1 in der Formel (IIIa) 4 bis 6 ist – kann der Grad der Umsetzung von den x1 OH-Gruppen mit Epichlorhydrin unterschiedlich sein und kann z. B. im Bereich von 50 bis 95%, meistens 70 bis 90%, von der Gesamtzahl der OH-Gruppen liegen, welche ursprünglich in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Polyol vorhanden waren. Das erhaltene Addukt (P<sub>PA</sub>) ist ein endständig chloriertes Produkt.

**[0021]** Das endständig chlorierte Addukt (P<sub>PA</sub>) wird anschliessend mit einem geeigneten Amin umgesetzt, um ein polyquaternäres, quervernetztes Produkt herzustellen, vorzugsweise mit einem vernetzenden Recktanten, der in der Lage ist, eine als Brücke funktionierende quaternäre Ammoniumgruppe bereitzustellen, welche geeigneterweise ein vorzugsweise aliphatisches, tertiäres Oligoamin oder sekundäres Monoamin ist. Derartige Amine können zum Beispiel Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit einem primären oder sekundären Amin sein, zum Beispiel mit Mono- oder Di-(C<sub>1-4</sub>-alkyl)-amin, Mono- oder Di-(C<sub>2-4</sub>-hydroxyalkyl)-amin oder Oligoamin mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylen-Brücke, wie beispielsweise Mono- oder Dimethylamin, Mono- oder Diethylamin, Mono- oder Diisopropylamin, Mono- oder Diethanolamin, Mono- oder Diisopropanolamin, Ethylenediamin, Propylenediamin, Butylenediamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin oder N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin, oder vorzugsweise stimmen sie mit der folgenden Formel überein



(IV).

in welcher  
 $Y$  für  $C_{2-3}$ -Alkylen steht,  
 $y$  für eine Zahl von 0 bis 3 steht,  
 $R'$  für  $C_{1-3}$ -Alkyl oder  $C_{2-3}$ -Hydroxyalkyl steht  
und  $R''$  die Bedeutung von  $R'$  aufweist, falls  $y$  gleich 1 bis 3 ist,  
oder Wasserstoff bedeutet, falls  $y$  gleich 0 ist,  
ganz besonders als ein Reaktant, der zu einer Quervernetzung führt, wo die als Ausgangsmaterial verwendete Oligohydroxy-Verbindung von der Formel (IIIa) ist.  
oder zu der folgenden Formel



(V),

wobei  
 $R'''$  für Wasserstoff oder  $C_{1-3}$ -Alkyl steht  
und  $w$  für eine Zahl von 2 bis 6 steht,  
die Amine von Formel (V) ganz besonders als Rektanten geeignet sind, wobei die als Ausgangsmaterial verwendete Oligohydroxy-Verbindung von der Formel (IIIb) ist.

**[0022]** Für eine fakultative kettenabbrechende, quaternisierende Reaktion kann z. B. ein tertäres Monoamin der Formel



eingesetzt werden.

**[0023]** Als Amino-Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) können bekannte Amine eingesetzt werden. Die  $C_{1-3}$ -Alkyl-Radikale in  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  können Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl sein, wobei die niedermolekularen von diesen bevorzugt werden, ganz besonders Methyl. Die  $C_{2-3}$ -Hydroxyalkyl-Radikale sind bevorzugt 2-Hydroxyethyl oder -propyl. Unter den  $C_{1-3}$ -Alkyl-Radikalen und den  $C_{2-3}$ -Hydroxyalkyl-Radikalen werden die  $C_{1-3}$ -Alkyl-Radikale bevorzugt, ganz besonders Methyl. Der Index  $y$  kann eine jegliche Zahl von 0 bis 3 sein, vorzugsweise von 0 bis 2, insbesondere 0 oder 1. Repräsentative Amine von der Formel (V) sind Dimethylamin, Diethanolamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, N,N-Diethanol-N',N'-dimethylethyldiamin, Pentamethyldiethylentriamin und Hexamethyltriethylentetramin, unter welchen die bifunktionellen Amine, insbesondere die niedermolekularen von diesen bevorzugt werden, ganz besonders Dimethylamin und Tetramethylethyldiamin. In der Formel (V) beträgt der Index  $w$  vorzugsweise 2 oder 3. Repräsentative Amine der Formel (V) sind N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethanolaminopropylamin, Tetramethylethyldiamin, Tetramethylpropylendiamin und N,N-Diethanol-N',N'-dimethylethyldiamin. Repräsentative Amine von der Formel (VI) sind Trimethylamin, Triethylamin und Triethanolamin, unter welchen Trimethylamin und Triethylamin bevorzugt sind.

**[0024]** Die polykationischen, polyquaternären Produkte ( $P_A$ ) oder die optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) sind Polymere mindestens insoweit, als entweder die Reaktion von ( $P_{PA}$ ) mit dem Amin zu einem Polymer führt oder das als Ausgangsmaterial verwendete Produkt polymer ist (z. B. ist es ein Polyalkylenglykol) oder beides.

**[0025]** Das molare Verhältnis von dem quaternisierenden Amin zu dem Epichlorhydrin-Addukt ( $P_{PA}$ ) wird gezielterweise derart gewählt, dass ein Produkt mit einer polymeren Eigenschaft hergestellt wird. Das molare Verhältnis von dem quaternisierenden Amin und dem Epichlorhydrin-Addukt zu einer Verbindung der Formel (IIIa) wird vorzugsweise derart ausgewählt, dass für jedes Mol-Äquivalent von dem Addukt, das sich auf Chlor bezieht, 0,5 Mol von dem vernetzenden Amin, vorzugsweise von der Formel (IV),  $\pm 30\%$ , z. B.  $\pm 10\%$ , eingesetzt

wird. Das molare Verhältnis von dem quaternisierenden Amin und dem Epichlorhydrin-Addukt zu einer Verbindung der Formel (IIIb) wird vorzugsweise derart ausgewählt, dass für jedes Mol-Äquivalent von dem Addukt, das sich auf Chlor bezieht, 1 Mol von dem Amin, vorzugsweise von der Formel (IV),  $\pm 40\%$ , z. B.  $\pm 20\%$ , eingesetzt wird. Das molare Verhältnis von dem quaternisierenden Amin zu dem Epichlorhydrin-Addukt von einer Verbindung der Formel (IIIb) wird vorzugsweise derart ausgewählt, dass für jedes Mol-Äquivalent von dem Addukt, das sich auf Chlor bezieht, 0,9 Mol von dem Amin der Formel (V), vorzugsweise der Formel (IV)  $\pm 40\%$ , z. B.  $\pm 20\%$ , (falls beide R<sup>111</sup> Wasserstoff sind) oder 0,5 Mol von dem Amin der Formel (V)  $\pm 30\%$ , z. B.  $\pm 10\%$ , (falls beide R<sup>111</sup> anders als Wasserstoff sind) oder 0,7 Mol von dem Amin der Formel (V)  $\pm 35\%$ , z. B.  $\pm 15\%$ , (falls ein R<sup>111</sup> Wasserstoff ist und das andere R<sup>111</sup> anders als Wasserstoff ist) eingesetzt wird.

**[0026]** Die Umsetzung von dem quaternisierenden Amin mit dem Addukt wird vorzugsweise in einem wässrigen Medium durchgeführt und vorzugsweise unter Erhitzen, z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C. Während der Reaktion, zumindest zu Beginn, ist die Basizität von dem Amin für die quaternisierende Alkylierung von dem Amin mit dem Addukt ausreichend, d. h. mit dem Chlorid, welches als das alkylierende Reagenz verwendet wird. Der pH-Wert von der Reaktionsmischung liegt vorzugsweise im Bereich von pH 4 bis 9, zu Beginn ist er vorzugsweise im Bereich von pH 7 bis 9. Wenn die Reaktion fortschreitet, vermindert sich die Alkalinität von der Mischung und die Konzentration von dem vernetzenden Amin. Falls in dem Reaktionsprodukt ein Anteil von kovalent gebundenem Chlor vorhanden ist, welcher höher ist als erwünscht, dann kann z. B. ein weiterer Reaktant hinzugefügt werden, der ein monofunktionales, tertiäres Amin ist und/oder, falls der als Ausgangsmaterial verwendete vernetzende Reaktant ein sekundäres Amin ist, kann eine geeignete starke Base, wie beispielsweise ein Alkalimetall-Hydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, derart hinzugefügt werden, dass der pH-Wert vorzugsweise im Bereich von pH 7 bis 9 aufrechtgehalten wird. Wenn die Reaktion vervollständigt worden ist oder den gewünschten Grad erreicht hat, wird die Reaktionsmischung geeigneterweise durch die Zugabe von einer konventionellen Säure, vorzugsweise eine Mineralsäure (beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure) oder mit einer niedermolekularen, aliphatischen Carbonsäure angesäuert, z. B. mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure oder Milchsäure), um vorzugsweise einen pH-Wert von unterhalb pH 7 zu erreichen, insbesondere im Bereich von pH 4 bis 7, am meisten bevorzugt im Bereich von pH 5 bis 6,5. Der Fortschritt von der Reaktion kann nachvollzogen werden durch Überprüfen der Viskosität von der Reaktionsmischung, welche einen empirischen Eindruck von dem Grad der Quervernetzung, d. h. der Quaternisierung gibt. Eine geeignete Viskosität liegt z. B. im Bereich von 200 bis 3.000 cP.

**[0027]** In der Herstellung von (P<sub>A</sub>) – in der Abwesenheit von (B) – wird die Konzentration von den Recktanten vorzugsweise in einer derartigen Art und Weise ausgewählt, dass die Konzentration von (P<sub>A</sub>) in dem sich ergebenden wässrigen Produkt im Bereich von 10 bis 75%, vorzugsweise 20 bis 70% nach Gewicht liegt.

**[0028]** Bevorzugte Polymere (P<sub>A</sub>) sind:

(P<sub>A1</sub>) Polymere, welche durch die Reaktion von Epichlorhydrin mit Oligohydroxyalkanen, insbesondere von der Formel (IIIa) oder vorzugsweise (IIIa'), erhalten werden und anschliessender Quaternisierungs-Reaktion mit Aminen, und (P<sub>A2</sub>) Polymere, welche durch die Reaktion von Epichlorhydrin mit einem Polyalkylenglykol, insbesondere von der Formel (IIIb), vorzugsweise einem Polyethylenglykol, erhalten werden und anschliessender Reaktion mit quaternisierenden Aminen.

**[0029]** Unter den oben erwähnten sind die (P<sub>A1</sub>) bevorzugt.

**[0030]** Für die Herstellung von (P<sub>AB</sub>), kann das produzierte Polymer (P<sub>A</sub>), falls gewünscht in Vermischung mit einem weiteren kationischen Polymer, ganz besonders mit einer kationischen Stärke, z. B. in dem Gewichts-Verhältnis von dem letzteren zu (P<sub>A</sub>) bis zu 20%, zweckdienlicherweise in der Form von einer wässrigen Lösung, mit einer wässrigen Lösung von (B) kombiniert werden. Vorzugsweise ist jedoch – für die Herstellung von (P<sub>AB</sub>)–(P<sub>A</sub>) nicht mit irgendwelchen anderen kationischen Polymeren kombiniert. Gemäss einem Merkmal von diesem Prozess, wird die wässrige Lösung von (B) zu der wässrigen Lösung (P<sub>A</sub>) hinzugefügt, vorzugsweise schrittweise und unter Erhitzen, z. B. bei Temperaturen im Bereich von 40°C bis zum Kochen, vorzugsweise 40 bis 90°C. Gemäss einem bevorzugten Merkmal von dem Prozess für die Herstellung von (P<sub>AB</sub>), wird die Lösung (B) zu (P<sub>PA</sub>) vor der Polymerisation hinzugefügt und/oder bevor die Quervernetzung von (P<sub>A</sub>) abgeschlossen ist. Für die Herstellung von einer Zusammensetzung (P<sub>AB</sub>) aus (P<sub>A1</sub>) oder (P<sub>A2</sub>) ist bevorzugt, dass mindestens ein Anteil von dem optischen Aufheller (B) hinzugefügt wird, bevor die Quervernetzungs-Reaktion abgeschlossen worden ist, und dass der verbleibende Anteil von der Lösung (B) während der Quervernetzungsreaktion derart hinzugefügt wird, dass damit eine wässrige Zusammensetzung erhalten wird, in welcher mindestens ein Teil von den Anionen des optischen Aufhellers die Gegenionen für mindestens einen Anteil von

den Kationen von ( $P_{A_1}$ ) oder ( $P_{A_2}$ ) darstellen und (B) ebenfalls durch ( $P_{A_1}$ ) oder ( $P_{A_2}$ ) mitgerissen wird (oder damit verschlungen ist). Der pH-Wert wird geeigneterweise in einer solchen Art und Weise ausgewählt, dass die Salzbildung von ( $P_A$ ) mit (B) favorisiert ist, zweckdienlicherweise in dem schwach sauren bis ausgesprochen alkalischen Bereich, vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 10, insbesondere 5,5 bis 9. Das Verhältnis von (B) zu ( $P_A$ ) oder zu seinem Vorläufer ( $P_{PA}$ ) wird auf eine derartige Art und Weise ausgewählt, dass das erhaltene Produkt ( $P_{AB}$ ) eine anionische Eigenschaft besitzt, was bedeutet, dass die allumfassende anionische Ladung oder der pK-Wert, verursacht durch die anionischen Gruppen, die in (B) vorhanden sind (d. h. Schwefel- und Carboxy-Gruppen) sich gegenüber der gesamten kationischen Ladung oder dem pK-Wert, verursacht durch die quaternären Ammoniumgruppen von ( $P_A$ ), durchsetzt. Vorzugsweise ist die Anzahl der Kationen, insbesondere von den quaternären Kationen, in ( $P_A$ ), beziehungsweise in ( $P_{AB}$ ) gleich oder geringerwertig als die Anzahl der Anionen, welche mit (B) eingeführt werden. Das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen, welche mit (B) eingeführt werden, zu den gesamten quaternären Ammoniumgruppen in ( $P_A$ ) oder beziehungsweise in ( $P_{AB}$ ) ist z. B. im Bereich von 80/100 bis 1.000/100, vorzugsweise 100/100 bis 600/100, insbesondere > 100/100, insbesondere im Bereich von 102/100 bis 250/100, vorzugsweise 105/100 bis 180/100. Das Gewichtsverhältnis von (B) zu ( $P_A$ ) wird entsprechend in einer geeigneten Weise ausgewählt; das Gewichtsverhältnis von (B) zu einem geeigneten Vorläufer von ( $P_A$ ) wird entsprechend ausgewählt. Die Anionizität von ( $P_{AB}$ ), d. h. die umfassende Anionenstärke der gesamten Schwefel- und Carboxy-Gruppen, die vorhanden sind, herrscht gegenüber der umfassenden Kationenstärke von den quaternären Ammoniumgruppen, die vorhanden sind, vor. Die Anzahl der anionischen Gruppen von (B), welche nicht mit ( $P_A$ ) verbunden sind, ausgedrückt in Milliäquivalenten pro Gramm ( $P_{AB}$ ), ist vorzugsweise gleich oder grösser, vorzugsweise um mindestens 0,1 meq/g, zu derjenigen von den kationischen Gruppen von ( $P_A$ ), die nicht mit (B) verbunden sind. Der Unterschied liegt z. B. im Bereich von 0 bis 1,2 meq/g, vorzugsweise 0 bis 1 meq/g, insbesondere 0 bis 0,85 meq/g. Die Anionizität kann, z. B. mit Hilfe von einem „Ladungs-Analysator“, der mit einer photoelektrischen Zelle ausgerüstet ist, durch Titration von einer 0,1 Gewichts-% ( $P_{AB}$ )-Lösung mit einer Polyvinyl-Kaliumsulfatlösung (z. B. 0,00052 N) unter Verwendung von Toluidin-Blau als Indikator (von blau = kationisch nach pink = anionisch) bei pH 4,7 und 9 (eingestellt mit Hilfe von Salzsäure oder Kaliumhydroxidlösung) untersucht werden.

**[0031]** Die Geschwindigkeit der Zugabe und die Konzentration von den Komponenten wird zweckdienlicherweise in einer solchen Art und Weise ausgewählt, das eine deutliche Zunahme in der Viskosität von der erhaltenen Lösung eintritt und die Lösung des kombinierten Produktes ( $P_{AB}$ ) immer noch leicht gerührt werden kann, z. B. von einer Viskosität unterhalb von 5.000 cP, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 4.000 cP, insbesondere 400 bis 2.000 cP. Eine geeignete Konzentration für die Lösung von (B) liegt im Bereich von 5 bis 70, vorzugsweise von 10 bis 50 Gewichts-%. Eine geeignete Konzentration für die Lösung von ( $P_A$ ) liegt im Bereich von 10 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 70 Gewichts-%. Eine geeignete Konzentration für die hergestellte Lösung oder Dispersion von ( $P_{AB}$ ) liegt im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 20 bis 80 Gewichts-%. Eine insbesonders bevorzugte Viskosität für diese Konzentrationen liegt im Bereich von 500 bis 2.000 cP. Die erhaltene wässrige Zusammensetzung (W) von ( $P_{AB}$ ) ist eine wässrige Lösung, d. h. eine wirkliche oder mindestens kolloidale Lösung oder eine Dispersion. Der ( $P_{AB}$ )-Gehalt in (W) kann breitgefächert variieren, abhängig insbesondere von der beabsichtigten Verwendung und der Transportform. In den konzentrierten Zusammensetzungen (W) ist der ( $P_{AB}$ )-Gehalt z. B. im Bereich von 5 bis 70%, vorzugsweise von 8 bis 50%, insbesondere von 10 bis 40% nach Gewicht. Sie kann direkt wie sie produziert wurde, verwendet werden, oder – falls gewünscht – in dem Salzgehalt und/oder der Konzentration modifiziert werden (eine Lösung z. B. durch Membranfiltration) und/oder sie kann mit jeder weiteren gewünschten Komponente, ganz besonders mindestens ein Formulierungs-Zusatz (F), kombiniert werden. Geeignete Formulierungs-Zusätze sind im Allgemeinen solche, die an sich konventionell sind, insbesondere

- (F<sub>1</sub>) ein antimikrobiischer Zusatz,
- (F<sub>2</sub>) eine Säure, Base oder/und Puffersalz für die pH-Wert-Einstellung,
- (F<sub>3</sub>) ein Hydrotrop
- und/oder (F<sub>4</sub>) ein Anti-Schaummittel.

**[0032]** Die Zusätze (F<sub>1</sub>) sind insbesondere Zusätze zum Bekämpfen der schädlichen Wirkung von Mikroorganismen, z. B. ein Wirkstoff, der das Wachstum von störenden Mikroorganismen stoppt oder ein Mikrobizid (vorzugsweise ein Fungizid), z. B. in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1% nach Gewicht, bezogen auf die flüssige Zusammensetzung.

**[0033]** Als (F<sub>2</sub>) sind jegliche Säuren, Basen oder Puffer geeignet, welche in Aufhellern oder in der Papierindustrie konventionell sind (z. B. Alkalimetall-Hydroxide, Mineralsäuren oder organische aliphatische Säuren und Phosphat-Puffer, z. B. Lithium-, Natrium- oder Kalium-Hydroxid, Schwefel-, Phosphor-, Essig-, Zitronen- oder Oxal-Säure und/oder Mono- oder Di-Natriumphosphat) so wie diejenigen, die für das Einstellen des

pH-Werts auf den gewünschten Wert geeignet sind, welcher für (W), insbesondere für konzentriertes (W), z. B. im Bereich von pH 4 bis 7 liegt, vorzugsweise pH 4,5 bis 6,5, insbesondere pH 5 bis 6.

**[0034]** Ein Hydrotrog ( $F_3$ ) kann, falls gewünscht, eingesetzt werden, z. B. Harnstoff oder ein Oligoethylenglykol, z. B. in einer Konzentration von 1 bis 20 Gewichts-% von ( $P_{AB}$ ). Vorzugsweise wird kein ( $F_3$ ) in (W) eingesetzt.

**[0035]** Geeignete Anti-Schaummittel als ( $F_4$ ) sind ebenfalls konventionelle Mittel, z. B. Paraffin oder auf Silikon basierende Anti-Schaummittel. Sie können in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden, z. B. im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gewichts-%, bezogen auf die flüssige Zusammensetzung.

**[0036]** Die Viskosität von (W) liegt vorteilhafterweise unterhalb von 5.000 cP, wobei sie für die konzentrierten Zusammensetzungen (W) vorzugsweise im Bereich von 200 bis 4.000 cP liegt, insbesondere 400 bis 2.000 cP.

**[0037]** Die derart hergestellten Zusammensetzungen (W) vereinigen die Eigenschaften der Komponente (B) als optischer Aufheller und von der Komponente ( $P_A$ ) als ein interner oder externer funktioneller Zusatz in der Papierherstellung, zum Beispiel als Flockungsmittel, Entwässerungshilfe, Retentions-Hilfsmittel oder/und Fixiermittel, und sie sind kompatibel mit den Komponenten der Leimungsmittel- oder Beschichtungs-Zusammensetzungen, insbesondere mit Bindemitteln, weissen Pigmenten und Füllstoffen. Die Zusammensetzungen (W) von dem optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) der Erfindung stellen insbesondere die Möglichkeit bereit, den anionischen optischen Aufheller zu jedem Zeitpunkt vor, während oder nach der Bildung von den Papierbahnen oder -bögen hinzuzufügen. Dies bedeutet z. B., dass die multifunktionale Zusammensetzung von der Erfindung ebenfalls in die wässrige Ganzstofflösung hinzugefügt werden kann, ohne dass es notwendig ist, unmittelbar danach den Papierbogen herzustellen, oder sie kann zusammen mit oder in den Leimungs-Zusammensetzungen eingesetzt werden – ebenfalls in Leimungs-Zusammensetzungen, welche einen anorganischen Füllstoff enthalten – da sie an sich bestimmungsgemäß für die Herstellung von Papier eingesetzt wird, das in dem Ganzstoff geleimt wird, oder nach der Bildung der Bögen oder Bahnen, durch die Anwendung von einer Leimungs-Zusammensetzung in der Leimungs-Presse, oder sie kann mit einer Beschichtungs-Zusammensetzung kombiniert werden, insbesondere mit einer, die ein anorganisches weisses Pigment enthält. Die Bezeichnung „Papier“, wie sie hierin verwendet wird, umfasst jedes Produkt, welches in der papiererzeugenden Industrie erhältlich ist, wobei nicht nur Papier als solches eingeschlossen ist, sondern ebenfalls schwerere Papierqualitäten, insbesondere Kartonage (Karton, Pappe, Kartonagenpappe) und gegossene Papierformen.

**[0038]** Aufgrund der Möglichkeit, das Verhältnis von (B) zu ( $P_A$ ) in einem sehr grossen Bereich zu verändern, offerieren die Zusammensetzungen von dem optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) oder beziehungsweise (W) von der Erfindung die Möglichkeit den Anteil von (B) gegenüber ( $P_A$ ) auf sehr grosse Verhältnisse zu steigern, wie es erwünscht sein kann für das Erreichen von dementsprechend hohen Weissgraden und ebenfalls hohen Weissmaxima.

**[0039]** Gemäß einem besonderen Merkmal von der Erfindung ist es ebenfalls möglich, die Produkte ( $P_{AB}$ ) mit unterschiedlicher Anionizität zu mischen, um sie einer erwünschten Vorgabe der Anionizität anzupassen, z. B. durch die Vermischung eines höher anionischen optischen Aufhellers ( $P_{AB1}$ ) mit einem niedriger anionischen optischen Aufheller ( $P_{AB2}$ ) in dem benötigten Verhältnis. Für diesen Zweck kann ( $P_{AB1}$ ) z. B. ein optischer Aufheller ( $P_{AB}$ ) sein, in welchem das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen von seinem (B)-Anteil zu den gesamten quaternären Ammoniumgruppen von seinem ( $P_A$ )-Anteil  $> 150/100$  ist, insbesondere im Bereich von 180/100 bis 600/100, vorzugsweise 200/100 bis 400/100, und ( $P_{AB2}$ ) kann z. B. ein optischer Aufheller ( $P_{AB}$ ) sein, in welchem das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen von seinem (B)-Anteil zu den gesamten quaternären Ammoniumgruppen von seinem ( $P_A$ )-Anteil  $\leq 150/100$  ist, insbesondere im Bereich von 80/100 bis 105/100, vorzugsweise 180/100 bis 120/100, z. B. 100/100 bis 105/100, wobei das Polymer ( $P_A$ ) in ( $P_{AB1}$ ) und in ( $P_{AB2}$ ) dasselbe sein kann und der optische Aufheller (B) in ( $P_{AB1}$ ) und in ( $P_{AB2}$ ) ebenfalls dasselbe sein kann. Wo es erwünscht ist, eine ein bisschen höhere oder niedrigere Anionizität zu verwenden, als diejenige, welche mit einem bestimmten ( $P_{AB}$ ) in der bevorzugten Anionizität übereinstimmt, z. B. bei einem optischen Aufheller ( $P_{AB3}$ ), der ein optischer Aufheller ( $P_{AB}$ ) ist, in welchem das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen von seinem (B)-Anteil zu den gesamten quaternären Ammoniumgruppen von seinem ( $P_A$ )-Anteil im Bereich von 105/100 bis 180/100 liegt, kann dieser mit einer entsprechend regulierenden Menge von ( $P_{AB1}$ ) oder beziehungsweise ( $P_{AB2}$ ) gemischt werden, wobei das Polymer ( $P_A$ ) in ( $P_{AB3}$ ) und in dem vermischten ( $P_{AB1}$ ) oder ( $P_{AB2}$ ) dasselbe sein kann und der optische Aufheller (B) in ( $P_{AB3}$ ) und in den vermischten ( $P_{AB1}$ ) oder ( $P_{AB2}$ ) ebenfalls dasselbe sein kann. Für diesen Zweck werden bevorzugt die Paare von den Produkten ( $P_{AB1}$ ) und ( $P_{AB2}$ ) oder von den Produkten ( $P_{AB3}$ ) und entweder ( $P_{AB1}$ ) oder ( $P_{AB2}$ ) in der Form von den wässrigen Zusammensetzungen (W) eingesetzt, d. h. ( $W_1$ ) und ( $W_2$ ) oder ( $W_3$ ) und ( $W_1$ ) oder ( $W_2$ ) von derselben Konzentration,

bezogen auf (B).

**[0040]** Gemäss einem Aspekt der Erfindung sind die Zusammensetzungen (W) des optischen Aufhellers ( $P_{AB}$ ) für die Herstellung von optisch aufgehellt Papier geeignet, wobei sie zu dem Ganzstoff vor der Bildung von der Papierbahn oder dem Papierbogen oder der Papierform hinzugefügt werden.

**[0041]** Die ( $P_{AB}$ )-Zusammensetzungen der Erfindung, welche zweckdienlicherweise in der Form von wässrigen Zusammensetzungen sind, wie sie durch die oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, sind leicht mit Wasser in jedem Anteil verdünnbar. Sie dienen gleichzeitig als Hilfen in der Herstellung von Papier, insbesondere als Fixiermittel, zum Reduzieren der Menge von den Abwasser-Verbindungen, z. B. der Trübung, in den Abwässern (Kreislaufwasser) aus der Papierherstellung und als optische Aufheller für die Herstellung von optisch aufgehellt Papier. Die ( $P_{AB}$ )-Zusammensetzungen von der Erfindung sind jedoch ebenfalls verträglich mit anderen kationischen Zusätzen oder Komponenten, die in dem Ganzstoff vorhanden oder zugesetzt sein könnten, z. B. Retentions-Hilfsmittel und/oder kationische Tenside, und ebenfalls anderen anionischen Zusätzen.

**[0042]** Ein besonderes Merkmal der Erfindung ist folglich ebenfalls durch den Prozess für die Herstellung von optisch aufgehellt Papier repräsentiert, wobei eine wässrige ( $P_{AB}$ )-Lösung oder Dispersion (W), wie zuvor definiert, als ein funktionaler interner oder externer Zusatz eingesetzt wird, wahlweise in der Gegenwart von anderen kationischen Zusätzen.

**[0043]** Die Erfindung stellt dementsprechend ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, insbesondere einer Papierbahn oder eines Papierblattes, aus einem wässrigen Ganzstoff bereit, wobei ( $P_{AB}$ ) oder beziehungsweise (W) als ein multifunktionales Hilfsmittel eingesetzt wird, ganz besonders als ein optisches Aufhellungsmittel und als ein Fixiermittel. Als ein wässriger Ganzstoff wird jeglicher Ganzstoff vorgesehen, insbesondere cellulosehaltiger Ganzstoff, wie er für die Papiererzeugung eingesetzt wird und wobei die Faserstoff-Suspension von irgendeiner Quelle erhalten werden kann, die konventionell für die Papiererzeugung eingesetzt wird, z. B. Frischfaser (chemischer oder mechanischer Faserstoff), maschinelles Fertigungsausschuss (insbesondere beschichteter Fertigungsausschuss) und Recycling-Papier (insbesondere entfärbtes und wahlweise gebleichtes Recycling-Papier). Der wässrige Papierfaserstoff oder der Ganzstoff können ebenfalls weitere Zusätze enthalten, wie sie für eine bestimmte Qualität erwünscht sind, beispielsweise Leimungsmittel, Füllstoffe, Flockungsmittel, Entwässerungs- und/oder Retentionshilfen, welche vorzugsweise in jeglicher gewünschten Reihenfolge vor, gleichzeitig mit oder nach der Zugabe von ( $P_{AB}$ ) hinzugefügt werden. Die Konzentration des Ganzstoffs kann innerhalb jedes konventionellen Bereiches variieren, wie er für den eingesetzten Faserstoff, die Maschine, den Prozess und die gewünschte Papierqualität geeignet ist, z. B. im Bereich von 0,4 bis 10%, vorzugsweise 0,8 bis 6%, nach Gewicht von dem Trockenhalbstoff. Gemäss einem besonderen Merkmal von der Erfindung wird ein Halbstoff aus beschichtetem Fertigungsausschuss und/oder gebleichtem, entfärbten Recycling-Papier wahlweise mit anderem Halbstoff vermischt.

**[0044]** Die optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) werden vorzugsweise in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gewichts-%, insbesondere von 0,1 bis 0,4 Gewichts-%, bezogen auf den Trockenhalbstoff, eingesetzt. Der pH-Wert kann in dem schwach basischen bis deutlich sauren Bereich liegen, vorzugsweise im Bereich von pH 4 bis pH 8, insbesondere von pH 5 bis pH 7. Das Papier kann unter der Verwendung von jeglichen konventionellen Papiererzeugungsmaschinen hergestellt werden und in einer Art und Weise, die an sich konventionell ist. Das resultierende Rückwasser weist einen reduzierten Gehalt an Kontaminationen auf, insbesondere ist es von verminderter Trübe, und infolgedessen sind die entsprechenden BOD- und/oder COD-Werte ebenfalls vermindert.

**[0045]** Gemäss einem weiteren Aspekt der Erfindung sind die Zusammensetzungen ( $P_{AB}$ ) geeignet für die Herstellung von optisch aufgehellt, geleimtem und/oder beschichtetem Papier, wobei sie zu Leimungs- oder/und Beschichtungs-Zusammensetzungen hinzugefügt werden, welche auf das Papiersubstrat nach der Bildung von der Papierbahn oder dem Papierbogen oder anderen Formen angewendet werden.

**[0046]** Die Leimungs-Zusammensetzungen können konventionelle Bestandteile enthalten, insbesondere Bindemittel und wahlweise Co-Bindemittel, Füllstoffe, Pigmente, Dispersionsmittel und/oder weitere Hilfsmittel, die an sich konventionell sind.

**[0047]** Jegliche Bindemittel und Co-Bindemittel, welche konventionell in Leimungs-Zusammensetzungen sind, können eingesetzt werden, z. B. wahlweise modifizierte natürliche Produkte, z. B. Stärke (z. B. Stärken oder Stärken-Derivate, insbesondere neutrale Stärken, kationische Stärken oder anionische Stärken), Casein,

Sojabohnenprotein oder modifizierte Cellulose (Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose) oder synthetische Gitter, z. B. Styrol/Butadien-Polymere, Acryl-Polymere, Vinylacetat-Polymere, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und wahlweise Polyurethane. Sie können in Konzentrationen eingesetzt werden, die an sich in Leimungs-Zusammensetzungen konventionell sind, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20%, insbesondere von 2 bis 12% nach Gewicht von der wässrigen Leimungs-Zusammensetzung.

**[0048]** Falls gewünscht, können die Leimungs-Zusammensetzungen anorganische Füllstoffe oder Pigmente enthalten. Als Füllstoffe oder Pigmente können hier die konventionellen eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten sie jedoch keine Füllstoffe und insbesondere ebenfalls nicht Pigmente.

**[0049]** Die optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) werden vorzugsweise in einer Konzentration im Bereich von 0,02 bis 0,5 Gewichts-%, insbesondere von 0,05 bis 0,2 Gewichts-%, bezogen auf das trockene Papier, eingesetzt. Der pH-Wert kann in dem schwach basischen bis deutlich sauren Bereich liegen, vorzugsweise im Bereich von pH 4 bis pH 8, insbesondere von pH 5 bis pH 7. Die Papierbahn oder das Papierblatt oder eine andere Form kann unter der Verwendung irgendwelcher konventioneller Papierherstellungsmaschinen hergestellt werden.

**[0050]** Die Beschichtungs-Zusammensetzungen können konventionelle Bestandteile enthalten, insbesondere anorganische Pigmente, Bindemittel (z. B. von solchen, die oben erwähnt wurden), Dispersionsmittel (z. B. Polyacrylate oder Polyphosphate) und wahlweise weitere Hilfsmittel, die an sich konventionell sind.

**[0051]** Die anorganischen Pigmente umfassen im Allgemeinen bekannte anorganische Substanzen, wie sie gewöhnlicherweise als Weisspigmente oder Füllstoffe (oder Beladungsmittel) eingesetzt werden und welche konventionell insbesondere in der nicht-farbigen Form in der Papierherstellung eingesetzt werden.

**[0052]** Die anorganischen Pigmente oder Füllstoffe können irgendwelche derartigen Substanzen sein, die natürlich vorkommen und wahlweise materialmäßig modifiziert sind, oder synthetisch hergestellt und wie sie vorzugsweise insbesondere in Papierbeschichtungen oder als Füllstoffe oder Beladungsmittel in dem Papierblatt eingesetzt werden, wie sie beispielweise in der Leimung oder ebenfalls in die Papier-Halbstoffsuspension hinzugefügt werden. Sie können Mineralsubstanzen und synthetisch herstellte anorganische Substanzen beinhalten, beispielsweise Kieselerde, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zinkoxid und Zinksulfid, und anorganische Salze, z. B. Silikate, Aluminate, Titanate, Sulfate und Carbonate, von Metallionen mit niedrigen Valenzen, hauptsächlich von Alkalimetall-Ionen, Alkalierdmetall-Ionen oder Erdmetall-Ionen, ganz besonders von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium und/oder Aluminium. Die Folgenden mögen als Beispiele erwähnt werden: Titandioxide (Rutil-Typ, Anatas-Typ), Kalium-Titanate, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopon, Calciumsulfate (Gips oder Anhydrit), verschiedene Formen von Kieselerde (z. B. amorphe Kieselerde wie Diatomit), Aluminiumoxid-Trihydrat, Natrium-Silicoaluminat, Talkum ( $MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), Bariumsulfat (Bargt, Blanc fixe), Calcium-Sulfoaluminat (Satinweiss), Chrysolith, Porzellanerde in verschiedenen Weissgraden (hauptsächlich enthaltend  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$  und fakultativ weitere Metalloxide wie beispielsweise Eisenoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumoxid und/oder Kaliumoxid) und Calciumcarbonat in verschiedenen Formen (die mineralisch natürliche Form oder synthetisch ausgefällt und/oder kristallisierte Formen). Sie können in den Formen eingesetzt werden, welche handelsüblich erhältlich sind, insbesondere in den verschiedenen Weissgraden, z. B. einer Weisse > 80, meistens > 82 (gemessen gemäß den ISO-Verfahren), aber ebenfalls können weniger weisse Produkte verwendet werden, z. B. von einer Weisse < 82, oder sogar < 80, z. B. im Bereich von 70 bis 80 (z. B. CIE-Weisse, wie sie spektrofotometrisch gemessen werden kann).

**[0053]** Die Partikelgrösse von dem Pigment oder dem Füllstoff kann sich in den gewöhnlichen Abgrenzungen bewegen, z. B. im Bereich von 0,1 bis 40 µm, wie sie durch konventionelle Verfahren erhältlich sind, z. B. durch Reiben und/oder Mahlen und/oder – falls erforderlich – durch Sieben und Korngrössentrennung, oder durch entsprechende Ausfällung und/oder Verfahren der (Mikro-)Kristallisation. Die handelsüblich erhältlichen Produkte enthalten im Allgemeinen hauptsächlich einen gewissen Anteil an Partikeln, die kleiner als 0,1 µm (Staub) sind und/oder einige Körnchen, die grösser als 40 µm sind; vorzugsweise betragen diese grösserformatigen Komponenten ≤ 20 Gewichts-%, insbesondere ≤ 10 Gewichts-%. Vorzugsweise liegt die durchschnittliche Partikelgrösse von derartigen anorganischen Pigmenten innerhalb des Bereiches von 0,1 bis 20 µm, insbesondere 0,2 bis 10 µm, am meisten bevorzugt von 0,2 bis 5 µm, vorzugsweise sind mindestens 75%, insbesondere ≥ 80% von den Partikeln innerhalb dieser Bereiche. Bevorzugte anorganische Pigmente und Füllstoffe weisen z. B. eine spezifische Oberfläche im Bereich von 5 bis 24 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 7 bis 18 m<sup>2</sup>/g auf. Unter den erwähnten Pigmenten und Füllstoffen sind solche bevorzugt, die Carbonate umfassen, insbesondere Calciumcarbonate.

**[0054]** Die anorganischen Pigmente und Füllstoffe können in handelsüblich erhältlichen Formen, welche

ebenfalls ein konventionelles Dispergiermittel oder Benetzungsmittel auf ihrer Oberfläche umfassen können, z. B. Polyphosphate, in einer angemessenen niedrigen Konzentration eingesetzt werden, wie gewöhnlich z. B. < 0,5 Gewichts-%. Vorzugsweise < 0,3 Gewichts-%. Für den Zweck der Erfindung ist die Anwesenheit von einem Netzmittel nicht unbedingt notwendig und das Pigment kann ebenfalls von einem Dispergiermittel oder einem Benetzungsmittel ausgenommen sein. Wie oben schon erwähnt, kann das Pigment in den Formen, in denen es handelsüblich erhältlich ist, eingesetzt werden, insbesondere kann es in trockenen Formen oder in der Form von einer konzentrierten wässrigen Aufschlammung eingesetzt werden, z. B. mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 40 bis 70 Gewichts-%.

**[0055]** Für die Herstellung von einer Beschichtungs-Zusammensetzung kann die Komposition (W) des optischen Aufhellers ( $P_{AB}$ ) mit konventionellen Komponenten von Beschichtungs-Zusammensetzungen gemischt werden, wobei optische Aufheller ausgenommen sind, insbesondere Pigmente, Dispergiermittel, Klebstoffen und Wasser und wahlweise weitere Hilfsmittel wie zum Beispiel Anti-Schaummittel oder Entschäumer, Fliesenhilfen, Schmierstoffe und fakultativ Oberflächenveredlungsmittel oder -Hilfsstoffe.

**[0056]** Falls gewünscht, kann ein Weisspigment oder ein Füllstoff, das/der mit ( $P_{AB}$ ) vorbehandelt wurde, in der Form einer wässrigen Aufschlammung oder sogar in einer trockenen Form hergestellt werden. Für diesen Zweck kann das anorganische Weisspigment oder der Füllstoff z. B. mit ( $P_{AB}$ ) oder beziehungsweise (W) in einem wässrigen Medium gemischt werden oder eine Lösung oder eine Dispersion (W) von ( $P_{AB}$ ) kann auf ein trockenes anorganisches Weisspigment oder Füllstoff-Pulver unter Mischen aufgesprührt werden. Die hergestellte wässrige Suspension kann, falls gewünscht, filtriert und getrocknet werden zu einem ( $P_{AB}$ )-enthaltenden Weisspigment oder Füllstoff in trockener, partikulärer Form mit der entsprechenden Partikelgrösse. Falls gewünscht, kann es zu grösseren Agglomerat-Partikeln zusammengeballt werden, z. B. durch Kompaktieren z. B. zu Granulaten, Kugelchen oder Tabletten. Dieser Prozess wird vorzugsweise grundsätzlich in der Abwesenheit von weiteren funktionellen Zusätzen durchgeführt, die in einer störenden Art und Weise die Reaktion beeinträchtigen würden, insbesondere in der Abwesenheit von anderen funktionellen Zusätzen und Komponenten der Papierherstellung (beispielsweise Harze, Fasern und/oder Papierleimungs-Komponenten). Das Gewichtsverhältnis von ( $P_{AB}$ ) zu dem anorganischen Pigment oder Füllstoff – bezogen auf die entsprechenden Trockenformen – kann weiträumig variieren, abhängig von der gewünschten Verwendung und der Wirkung, kann es sich z. B. in dem Anwendungsbereich von 0,01:100 bis 10:100, vorzugsweise von 0,2:100 bis 5:100, insbesondere von 0,3:100 bis 4:100 bewegen. Für kompaktierte Trockenformen liegt dieses Gewichtsverhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,01:100 bis 3:100, insbesondere von 0,2:100 bis 2:100.

**[0057]** Die optische Aufheller-Zusammensetzung ( $P_{AB}$ ) kann in der Form einer wässrigen Lösung oder einer Dispersion (W), z. B. mit einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 700 g/l, auf das anorganische Pigment durch jedes geeignete Verfahren aufgebracht werden. Falls das anorganische Pigment in der Form einer wässrigen Aufschlammung verwendet wird, ist die ( $P_{AB}$ )-Komposition (W) vorzugsweise eine konzentrierte Lösung oder Dispersion – z. B. mit einer Konzentration im Bereich von 20 g/l bis 700 g/l, vorzugsweise im Bereich von 50 g/l bis 600 g/l – und kann mit ihm in dem gewünschten Anteil gemischt werden, z. B. durch einfaches Röhren und wahlweise unter Erhitzen oder Kühlen, z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 10 bis 40°C, insbesondere unter leichtem Erhitzen, z. B. in dem Temperaturbereich von 25 bis 40°C oder bei Umgebungstemperaturbedingungen ohne jegliches Erhitzen oder Kühlen. Falls das anorganische Pigment in trockener Form vorliegt, kann eine sprühbare, vorzugsweise verdünntere wässrige Lösung oder Dispersion von ( $P_{AB}$ ) – z. B. mit einer Konzentration in dem Bereich von 0,1 bis 40 g/l, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 20 g/l – wahlweise unter Erhitzen oder Kühlen aufgebracht werden, z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 10 bis 40°C, insbesondere unter leichtem Erhitzen, z. B. in dem Temperaturbereich von 25 bis 40°C oder bei Umgebungstemperaturbedingungen ohne jegliches Erhitzen oder Kühlen. Der pH-Wert von der wässrigen Zusammensetzung (W) von ( $P_{AB}$ ) kann weiträumig variieren, z. B. von dem schwach sauren bis zu dem schwach basischen Bereich, insbesondere von pH 5 bis pH 8, vorzugsweise von pH 5,5 bis pH 7,5.

**[0058]** Die derart modifizierten Weisspigmente oder Füllstoffe, welche die Produkte von der Anwendung von ( $P_{AB}$ ) oder beziehungsweise (W) auf das anorganische Weisspigment oder den Füllstoff sind, vereinen die physikalischen Eigenschaften von dem anorganischen Weisspigment oder dem Füllstoff mit den chemischen Eigenschaften von ( $P_{AB}$ ), d. h. sie können als Pigmente oder als Füllstoffe in verschiedenen Arbeitsgängen von der Papierherstellung verwendet werden und stellen, aufgrund der Möglichkeit der Steigerung des Anteils von (B) gegenüber ( $P_A$ ) in ( $P_{AB}$ ) auf einen hohen Grad, die Möglichkeit bereit, sehr hohe Weissgrade und ebenfalls sehr hohe Weissmaxima zu erreichen, ferner fördern sie die Entwässerung, die Retention und die Fixierung und die kompaktierten Formen sind leicht in Wasser auflösbar, um eine reguläre Suspension zu ergeben, die für die Herstellung von Aufheller und Füllstoff oder Weisspigment enthaltenden Beschichtungsmassen, Lei-

mungsflüssigkeiten oder Papier-Halbstoffsuspensionen verwendet werden kann. Diese mit Aufheller behandelten Weisspigmente sind ebenfalls leicht mit anderen kationischen Produkten kompatibel, die in der Papierherstellung verwendet werden könnten, wie beispielsweise Entwässerungshilfen, Retentionshilfen und Fixiermittel, z. B. mit kationischen Stärken.

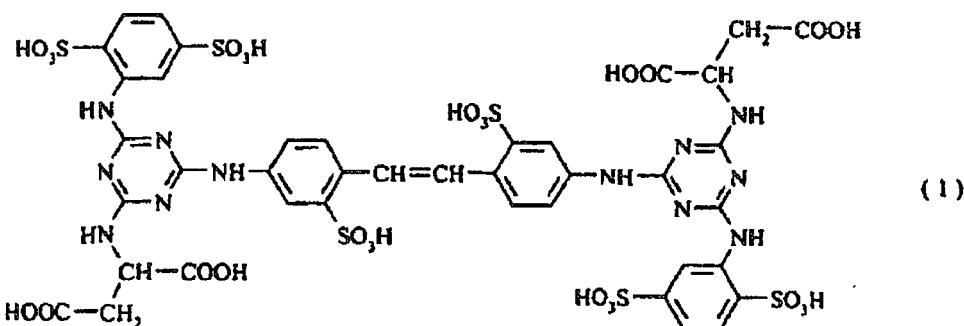
**[0059]** Die Erfindung stellt dementsprechend ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, insbesondere von einer Papierbahn oder einem Papierblatt, aus einem wässrigen Ganzstoff bereit, wobei ein mit ( $P_{AB}$ ) behandeltes Weisspigment oder Füllstoff als ein Weisspigment oder als Füllstoff eingesetzt wird.

**[0060]** Durch die Verwendung von ( $P_{AB}$ ) oder beziehungsweise (W) kann dabei ebenfalls eine Verbesserung der Wirksamkeit von anderen Nasspartie-Zusätzen erreicht werden, ganz besonders bei kationischen, wie beispielsweise Flockungsmitteln, Retentionshilfen oder Entwässerungshilfen, und dabei kann ein Papier von optimaler Qualität erhalten werden, während das Auftreten von Papierbrüchen, verursacht durch störende anionische Verunreinigungen, entsprechend vermindert wird und die Wirksamkeit von dem optischen Aufheller (B) optimal ist und es wird ein Papier mit sehr regelmässiger Weisse in hoher Ausbeute erhältlich. Das derart hergestellte Papier ist als grafisches Papier geeignet und kann insbesondere als ein Trägermaterial für den Tintenstrahldruck eingesetzt werden.

**[0061]** In den nachfolgenden Beispielen sind die Anteile und Prozentsätze pro Gewicht angegeben, falls nichts anderweitiges angegeben wurde, Anteile pro Gewicht entsprechen Anteilen pro Volumen wie Gramm zu Milliliter, die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben; in den Anwendungsbeispielen D und E bedeutet °SR Grad Schopper-Riegler und die p% und Leimungs-Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht von der als Ausgangsmaterial verwendeten Halbstoffsuspension.

#### Beispiel 1

**[0062]** In einem geschlossenen Reaktionsgefäß, welches mit einem Überkopf-Rührer, einem Kühler, einem Tropftrichter und einem kalibrierten Thermometer ausgerüstet ist, werden 70,2 Anteile Sorbitol mit 35,5 Anteilen Glycerol gemischt und auf 90°C erhitzt, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wird auf 80°C abgekühlt und 0,5 Anteile von einem Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex ( $M_w$  187,91) werden hinzugefügt und das Rühren wird fortgesetzt, bis der Katalysator vollständig überall in der Reaktionsmischung dispergiert ist. Es werden 10 Anteile Epichlorhydrin bei 80°C derart hinzugefügt, dass eine exotherme Reaktion stattfindet. Ferner werden 202,1 Anteile Epichlorhydrin anschliessend über 1 Stunde bei 80–85°C unter Kühlung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird dann auf 30°C abgekühlt, die Luft in dem Reaktionsgefäß wird evakuiert, 86,8 Anteile von einer wässrigen 60%igen Dimethylamin-Lösung eingezogen und die Reaktionsmischung langsam auf 90°C erhitzt und für eine Stunde bei 80–90°C gehalten. Das Vakuum wird danach herausgelassen und die Reaktionsmischung auf 60°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 971,0 Anteile von einer wässrigen 18%igen Lösung von dem Natriumsalz des optischen Aufhellers der Formel



(hergestellt unter der Verwendung von L-Asparaginsäure) und 90,4 Anteilen Natriumhydroxid, in der Form von einer 30%igen wässrigen Lösung, bei 65–70°C hinzugefügt. Die Mischung wird bei 65–70°C gehalten und sie verdickt sich langsam, während sie polymerisiert. Wenn die Reaktionsmischung die Viskosität von 1.000 cP erreicht, wird die Reaktion durch die Zugabe von 20 Anteilen Ameisensäure gestoppt, um einen pH-Wert von 5,5 zu ergeben.

#### Beispiel 2

**[0063]** Die in Beispiel 1 beschriebene Prozedur wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle von den 971,0 Anteilen der optischen Aufhellerlösung 1294,8 Anteile eingesetzt werden.

## Beispiel 3

**[0064]** Die in Beispiel 1 beschriebene Prozedur wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle von den 971,0 Anteilen der optischen Aufhellerlösung 1553,6 Anteile eingesetzt werden.

## Beispiel 4

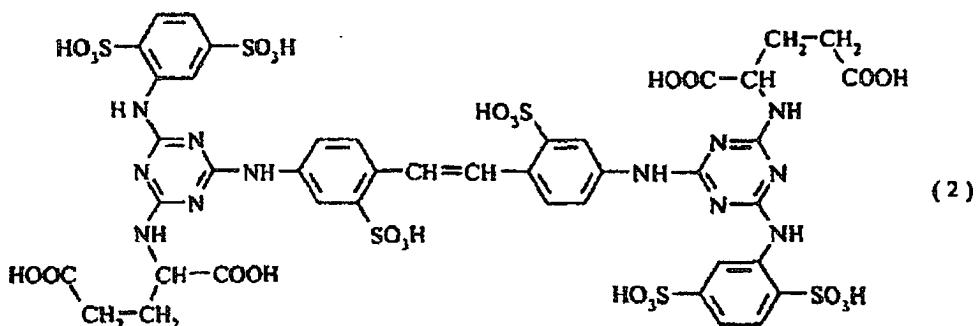
**[0065]** Die in Beispiel 1 beschriebene Prozedur wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle von den 971,0 Anteilen der optischen Aufhellerlösung 1942,0 Anteile eingesetzt werden.

## Beispiele 5–8

**[0066]** Die Verfahren, die in jedem der Beispiele 1–4 beschrieben sind, werden wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle des optischen Aufhellers der Formel (1), welcher mit L-Asparaginsäure hergestellt wurde, der optische Aufheller der Formel (1) eingesetzt wird, welcher mit der racemischen Asparaginsäure hergestellt wurde.

## Beispiel 9

**[0067]** Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle von den 971,0 Anteilen der 18%igen Lösung von dem Natriumsalz des optischen Aufhellers der Formel (1) darin 989,0 Anteile einer 18%igen Lösung von dem Natriumsalz des optischen Aufhellers der Formel



(hergestellt unter Verwendung von L-Glutaminsäure) eingesetzt werden.

## Beispiele 10–12

**[0068]** Das Verfahren, welches in den Beispielen 2–4 beschrieben wurde, wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle der angegebenen Menge der 18%igen Lösung des optischen Aufhellers von Formel (1) die äquivalente Menge der 18%igen Lösung des optischen Aufhellers der Formel (2) darin eingesetzt wird.

## Anwendungsbeispiel A

**[0069]** Die Leimungslösungen werden durch Zugabe einer vorgegebenen Menge von dem Produkt aus Beispiel 1 (0, 1,25, 2,5, 5, 7,5 und 10 mmol/kg, bezogen auf den optischen Aufheller) zu einer gerührten wässrigen Lösung von einer typischen Leimpresse-Stärke (typischerweise eine kationische Stärke beispielsweise CATO-SIZE 470 von National Starch, oder eine anionische Stärke, wie Perfectamyl von Tunnel Avebe) bei 60°C hergestellt. Die Lösung wird mit Wasser auf eine Konzentration des Stärkegehaltes von 10% verdünnt. Die Lösung für die Leimung wird zwischen die sich bewegenden Walzen von einer Labor-Leimpresse gegossen und so auf ein handelsübliches 75 g/m<sup>2</sup> neutral geleimtes (mit konventionellem Alkylketen-Dimer), gebleichtes Rohpapierblatt für eine Aufnahme von 30 Gewichts-%, bezogen auf das Trockengewicht von dem Trägermaterial, aufgetragen. Das behandelte Papier wird für 5 Minuten bei 70°C in einem Flachbett-Trockner getrocknet. Dem getrockneten Papier wird ermöglicht zu konditionieren, dann wird es für die CIE-Weisse auf einem kalibrierten Datacolor ELREPHO 2000 Spektralfotometer gemessen. Die gemessenen Werte zeigen eine überraschend hohen Weissgrad und Gehalt für die Blätter, welche mit dem Produkt von Beispiel 1 behandelt wurden.

## Anwendungsbeispiel B

**[0070]** Eine Beschichtungs-Zusammensetzung, die 3.000 Anteile Kreide (feines, weisses, hochreines Calciumcarbonat mit einer Dichte von 2,7 nach ISO 787/10, handelsüblich erhältlich unter der Handelsbezeichnung

HYDROCARS OG von Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Schweiz), 1932 Anteile Wasser, 18 Anteile anionisches Dispersionsmittel (Natrium-Polyacrylat) und 600 Anteile Latex (ein Copolymer von n-Butylacrylat und Styrolatex von pH 7,5–8,5, handelsüblich erhältlich unter der Handelsbezeichnung ACRONAL S320D) enthält, wird hergestellt. Eine vorgegebene Menge von dem Produkt aus Beispiel 1 (0, 0,313, 0,625, 0,938, 1,25 und 1,875 mmol/kg, bezogen auf den optischen Aufheller) wird unter Rühren zu der Beschichtungs-Zusammensetzung hinzugefügt und der Feststoffgehalt durch die Zugabe von Wasser auf 55% eingestellt. Die derart hergestellte Beschichtungs-Zusammensetzung wir dann auf ein handelsübliches 75 g/m<sup>2</sup> neutral geleimtes (mit konventionellem Alkylketen-Dimer), gebleichtes Rohpapierblatt unter der Verwendung eines automatischen drahtgewickelten Stab-Applikators mit einer Standard-Geschwindigkeitseinstellung und einer Standardbeladung auf dem Stab. Das beschichtete Papier wird für 5 Minuten bei 70°C in einem Heissluftstrom getrocknet. Dem getrockneten Papier wird ermöglicht zu konditionieren, dann wird es für die CIE-Weisse auf einem kalibrierten Datacolor ELREPHO 2000 Spektralfotometer gemessen. Die gemessenen Werte zeigen eine überraschend hohen Weissgrad und Gehalt für die Blätter, welche mit dem Produkt von Beispiel 1 behandelt wurden.

#### Anwendungsbeispiel C

**[0071]** Das Verfahren, das in dem Anwendungsbeispiel B beschrieben wurde, wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass anstelle von 3.000 Anteilen der Kreide HYDROCARS OG 3.000 Anteile der Kreide HYDROCARS 90 (von Omya, UK) darin verwendet wurden und dass 150 Anteile von der anionischen Stärke (Perfectamyl A4692, von Tunnel Avebe) zusätzlich hinzugefügt werden.

#### Anwendungsbeispiel D

**[0072]** 200 g einer Halbstoff-Suspension (2,5%ige wässrige Suspension von einer 50%igen Mischung aus Nadelholz- und Laubholz-Zellstoff, die auf einen Mahlgrad von etwa 20° SR gemahlen sind) werden in einem Becherglas abgemessen und gerührt. Die Suspension wird für eine Minute gerührt und p% von dem Produkt von Beispiel 1 werden hinzugefügt (p = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 und 2; p = 0 repräsentiert die Blindprobe). Nach dem Hinzufügen wird die Mischung für weitere 0,5 Minuten gerührt und danach 1,7% (3,4 g) von Neutralleim hinzugefügt (üblicherweise eine Dispersion von 2,5 g Aquapel 360X in Wasser – Aquapel 360X ist eine Alkylketen-Dimer-Leimsuspension von Hercules Ltd.). Nach der Zugabe des Leims kann ein Retentionshilfsmittel hinzugefügt werden – typischerweise Cartaretin PC. Die Mischung wird dann auf einen Liter verdünnt und das Papierblatt auf einem Labor-Blattbilder geformt (grundsätzlich ist dies ein Zylinder mit einem Drahtnetz am Boden – der Zylinder ist teilweise mit Wasser gefüllt, die Halbstoffsuspension wird hinzugefügt, danach wird Luft hindurch geblasen, um sicherzustellen, dass der Halbstoff gleichmäßig verteilt ist, dann wird ein Vakuum angelegt und die Halbstoff-Aufschlämmung wird durch den Draht gezogen, um ein Papierblatt zurückzulassen, dieses Blatt wird von dem Draht entfernt und gepresst und getrocknet). Die Weisse von dem Blatt wird unter Verwendung eines Datacolor ELREPHO 2000 Spektralfotometers gemessen. Die gemessenen Werte zeigen eine überraschend hohen Weissgrad und Gehalt für die Blätter, welche mit dem Produkt von Beispiel 1 behandelt wurden.

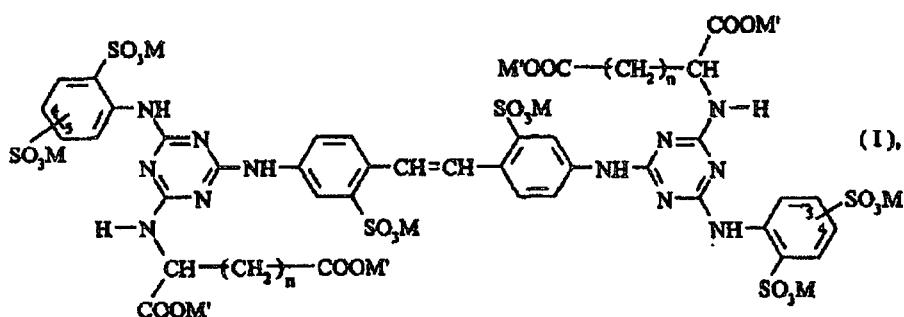
#### Anwendungsbeispiel E

**[0073]** 200 g einer Halbstoff-Suspension (2,5%ige wässrige Suspension von einer 50%igen Mischung aus Nadelholz- und Laubholz-Zellstoff, die auf einen Mahlgrad von etwa 20° SR gemahlen sind) werden in einem Becherglas abgemessen und gerührt. Die Suspension wird für eine Minute gerührt und p% von dem Produkt von Beispiel 1 werden hinzugefügt (p = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 und 2; p = 0 repräsentiert die Blindprobe). Nach der Zugabe wird die Mischung für weitere 5 Minuten gerührt und danach 2% einer Harz-Leimlösung hinzugefügt (typischerweise „T size 22/30“ von Hercules), die Mischung wird für weitere 2 Minuten gerührt und dann werden 3 ml einer Alaunlösung (50 g Alaun in 1 Liter Wasser) hinzugefügt und die Mischung für weitere 2 Minuten gerührt. Die Mischung wird danach auf einen Liter verdünnt und das Papierblatt auf einem Labor-Blattbilder geformt. Die Weisse von dem Blatt wird unter Verwendung eines Datacolor ELREPHO 2000 Spektralfotometers gemessen. Die gemessenen Werte zeigen einen überraschend hohen Weissgrad und Gehalt für die Blätter, welche mit dem Produkt von Beispiel 1 behandelt wurden.

**[0074]** Wie das Produkt in Beispiel 1 werden die Produkte von jedem der Beispiele 2 bis 12 sinngemäß in den obigen Anwendungsbeispielen A, B, C, D und E eingesetzt.

#### Patentansprüche

1. Optischer Aufheller (P<sub>AB</sub>) der Formel



wobei

jedes n unabhängig 1 oder 2 bedeutet,

die SO<sub>3</sub>M-Gruppe, die mit der delokalisierten Bindung dargestellt ist, mit der Position 4 oder 5 verbunden ist, jedes M unabhängig ein Äquivalent von einem nicht-chromophoren Kation bedeutet,

und jedes M' unabhängig Wasserstoff oder M bedeutet,

mindestens ein Anteil der Kationen M von (P<sub>AB</sub>) kationische Gruppen von einem polykationischen Polyol/Epi-chlorhydrin/Amin-Polymer (P<sub>A</sub>) sind,

welches quaternäre Ammoniumgruppen in Salzform als heteroatomare Ringglieder oder Kettenglieder enthält, wobei jegliche andere Kationen sind, die aus Alkalimetall-Kationen, unsubstituiertem Ammonium und Ammonium, das mit C<sub>1-3</sub>-Alkyl oder/und mit C<sub>2-3</sub>-Hydroxyalkyl substituiert ist, stammen,

das polykationische Polymer (P<sub>A</sub>) ein Polymer ist, welches mindestens anteilig über eine oder mehrere von seinen quaternären Ammoniumgruppen quervernetzt ist,

jegliche andere Gegenionen für die kationischen Gruppen von (P<sub>A</sub>) nicht-chromophore Anionen von niedermolekularen Säuren sind,

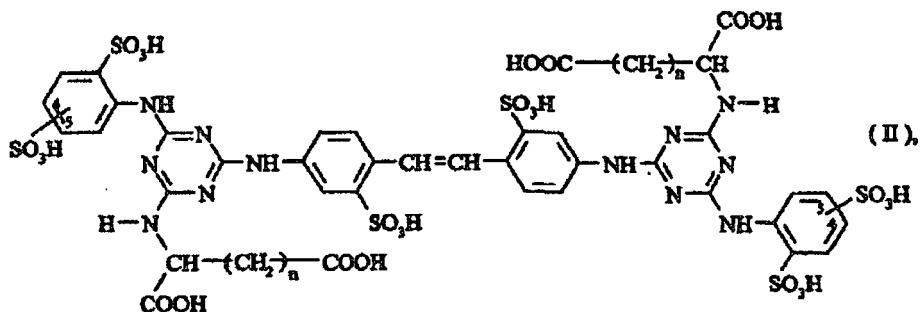
und das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen in dem anionischen Anteil des optischen Aufhellers (P<sub>AB</sub>) zu der Gesamtmenge der kationischen Ammoniumgruppen in dem polykationischen Polymer-(P<sub>A</sub>)-Anteil von (P<sub>AB</sub>) ≥ 80/100 ist.

2. Flüssige, wässrige optische Aufheller-Zusammensetzung (W), umfassend einen optischen Aufheller (P<sub>AB</sub>) nach Anspruch 1.

3. Flüssige, wässrige Zusammensetzung (W) nach Anspruch 2, die ferner mindestens einen Formulierungszusatz (F) enthält.

4. Optischer Aufheller (P<sub>AB</sub>) nach Anspruch 1 oder eine wässrige Zusammensetzung (W) nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Verhältnis der gesamten anionischen Gruppen in dem anionischen Anteil des optischen Aufhellers (P<sub>AB</sub>) zu der Gesamtmenge der kationischen Ammoniumgruppen in dem polykationischen Polymer-(P<sub>A</sub>)-Anteil von (P<sub>AB</sub>) im Bereich von 100/100 bis 600/100 liegt.

5. Verfahren für die Herstellung von (P<sub>AB</sub>) nach Anspruch 1 in der Form einer wässrigen Zusammensetzung (W) nach Anspruch 2, wobei eine wässrige Lösung von (B) einem anionischen optischen Aufheller der Formel



wobei

jedes n unabhängig 1 oder 2 bedeutet,

und die SO<sub>3</sub>H-Gruppe, die mit der delokalisierten Bindung dargestellt ist,

mit der Position 4 oder 5 verbunden ist, als freie Säure oder als Alkalimetall- oder/und Ammoniumsalzform,

wobei Ammonium unsubstituiert oder mit C<sub>1-3</sub>-Alkyl oder/und mit C<sub>2-3</sub>-Hydroxyalkyl substituiert ist,

hinzugefügt wird zu einer wässrigen Lösung aus

( $P_A$ ) einem polykationischen Polyol/Epichlorhydrin/Amin-Polymer, das quaternäre Ammoniumgruppen in Salzform als heteroatomare Kettenglieder oder Ringglieder von dem Polymer enthält, welches mindestens teilweise über eine oder mehrere von diesen quaternären Ammoniumgruppen quervernetzt ist und in welchem die Gegenionen zu den kationischen quaternären Ammoniumgruppen Anionen von Mineralsäuren, Anionen von niedermolekularen Carbonsäuren oder Anionen sind, welche aus einem quaternisierenden Reagenz erhalten werden,

oder eine wässrige Lösung (B) in der Form von der freien Säure oder dem Alkalimetallsalz hinzugefügt wird zu einer Vorstufe ( $P_{PA}$ ) von ( $P_A$ ) vor der Vervollständigung der Polymerisation und/oder der Quervernetzung, und die Polymerisations- und/oder die Quervernetzungs-Reaktion in der Gegenwart von (B) vervollständigt wird, um eine Lösung oder eine Dispersion von einem Produkt ( $P_{AB}$ ) zu ergeben, welches ein Polymer ( $P_{AB}$ ) ist, das (B) mindestens teilweise in Form eines eingebundenen oder umschlungenen Salzes enthält.

in einem derartigen Verhältnis der Äquivalente, dass die Gesamtmenge der anionischen Gruppen in dem anionischen optischen Aufheller (B) zu der Gesamtmenge der kationischen Ammoniumgruppen in dem polykationischen Polymer ( $P_A$ )  $\geq 80/100$  ist und das erwähnte Produkt ( $P_{AB}$ ) in der Form von einer flüssigen, wässrigen Zusammensetzung (W) ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei ein oder mehr Formulierungszusätze (F) nach Anspruch 3 nach der Vervollständigung der Herstellung von ( $P_{AB}$ ) hinzugefügt werden.

7. Verwendung von ( $P_{AB}$ ) oder (W) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur optischen Aufhellung von Trägermaterialien mit anionischen optischen Aufhellern.

8. Verwendung nach Anspruch 7 für die optische Aufhellung von Papier oder Karton.

9. Aufheller-enthaltendes Weisspigment oder Füllstoff, umfassend einen optischen Aufheller ( $P_{AB}$ ) nach Anspruch 1 oder 4 in der Form von einer wässrigen Aufschlämung oder in Trockenform.

10. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 zum optischen Aufhellen von Papier durch Anwendung von ( $P_{AB}$ ) oder (W) in einem Füllstoff oder Weisspigment, der/das eine Leimungs- oder Beschichtungs-Zusammensetzung enthält, in welcher ( $P_{AB}$ ) und der Füllstoff oder das Weisspigment wahlweise in der Form nach Anspruch 9 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen