



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 300 514 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.04.2003 Patentblatt 2003/15

(51) Int Cl.7: **D21H 21/30**, D21H 21/32,
C11D 3/42

(21) Anmeldenummer: **02021336.9**

(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 10149313**

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

(72) Erfinder:
• **Bacher, Erwin, Dr.
51467 Bergisch Gladbach (DE)**
• **Brockmann, Rolf, Dr.
51469 Bergisch Gladbach (DE)**
• **Giesecke, Heinz, Dr.
51519 Odenthal (DE)**
• **Gottschalk, Reiner
51065 Köln (DE)**
• **Nyssen, Peter-Roger
41542 Dormagen (DE)**

(54) **Verwendung wässriger Aufhellpräparationen zum Aufhellen von natürlichen und synthetischen Materialien**

(57) Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von natürlichen oder synthetischen Materialien enthaltend

dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Präparation 40 - 98°C, vorzugsweise 60 - 95°C beträgt.

a) 15 bis 85 Gew.-%, insbesondere 20 bis 65 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen optischen Aufhellers,

EP 1 300 514 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen Präparationen optischer Aufheller zum Aufhellen von natürlichen und synthetischen Materialien, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie Verfahren zum optischen Aufhellen von Papier.

[0002] Die optische Aufhellung von Papier kommt in der Papiermasse, in der Leim- bzw. Filmpresse 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 Aufhellformulierungen, sei es in Form von Lösungen oder von Suspensionen, auch Aufschlammungen oder Slurries genannt.

[0003] Bevorzugt werden sulfo- oder carboxylgruppenhaltige 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 und Umgebungstemperatur (< 40°C) zu kristallinen Ausfällungen. Lagerstabile wässrige Lösungen, wie sie z.B. in DE-A-2 928 053 beschrieben sind, enthalten daher zusätzlich erhebliche Mengen an Stellmitteln, Lösungsvermittler wie z.B. Harnstoff und/oder organischen Lösungsmitteln wie z.B. Polyalkylenglykole.

[0004] In DE-A-2 715 864 werden daher als Ausweg "Aufschlammungen" sprich Suspensionen optischer Aufheller beschrieben, die durch Mischen der wasserfeuchten Aufhellerpresskuchen mit Dispergiermitteln und gegebenenfalls Zugabe von Elektrolyt, organischen Streckungsmitteln (Harnstoff etc.) sowie Gelmitteln hergestellt werden. Diese Aufschlammungen 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 Säure oder ihrer 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 Aufschlammungen 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. Derartige Lösungen sind jedoch in höheren Konzentrationen nicht langzeitstabil gegen kristalline Ausfällungen.

[0007] Allen Methoden der Applikation von optischen Aufhellern in Papier gemeinsam ist, dass Präparationen der optischen Aufheller zum Einsatz kommen, die auf eine ausreichende Stabilität und den Einsatz bei Normaltemperatur abgestimmt sind und die neben dem "Wirkstoff" des optischen Aufhellers selbst noch weitere für den Papierprozess unerwünschte Hilfsstoffe benötigen. So erfordern Suspensionen und Anschlammungen i.A. organische Dispergier- und Stabilisierungsmittel, feste Präparationen erfordern oft Verschnittmittel und/oder Entstaubungsmittel. Bekannte, bei Normaltemperatur ausreichend langzeitstabile Lösungen von optischen Aufhellern sind hinsichtlich ihrer Konzentration bei ca. 20 % begrenzt und benötigen in großem Umfang Stellmittel und /oder Co-Lösungsmittel.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wässrige Aufhellerpräparationen, insbesondere Lösungen optischer Aufheller, mit einer Temperatur von 40°C bis 98°C sich im Vergleich zu festen Präparationen erheblich leichter und schneller in Wasser einbringen lassen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Präparationen besitzen vorzugsweise einen hohen Gehalt an optischem Aufheller, sind bevorzugt weitgehend frei von unerwünschten organischen Komponenten, und vorzugsweise frei von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere deren Hydratformen. Sie sind daher für die kontinuierliche und diskontinuierliche Aufhellung von synthetischen oder natürlichen Materialien, vorzugsweise Fasermaterialien insbesondere von Papier in der Masse u/o Oberfläche sehr gut geeignet.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von natürlichen und synthetischen Materialien, vorzugsweise Fasermaterialien, insbesondere von Papier in der Masse u/o Oberfläche enthaltend

a) 15 - 85 Gew.-%, insbesondere 20-65 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen optischen Aufhellers

und vorzugsweise

b) 85 - 15 Gew.-% Wasser,

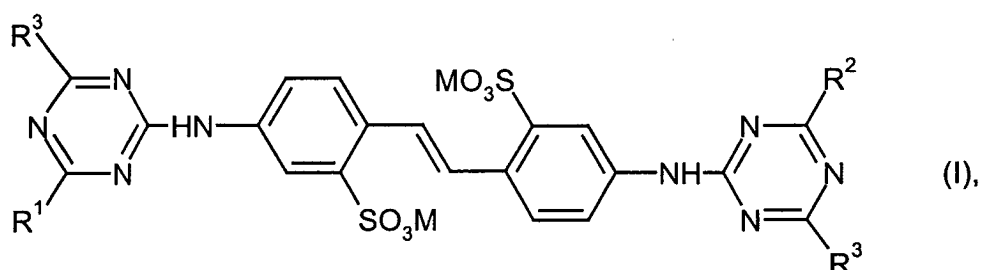
dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Präparation 40-98°C, vorzugsweise 60-95°C beträgt.

[0010] Im Rahmen dieser Anmeldung wird unter "wasserlöslich" eine Löslichkeit von >0,1 g/l, vorzugsweise >1 g/l, insbesondere >5 g/l bei 20°C verstanden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Aufhellerpräparation zu mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 98 Gew.-% aus den Komponenten a) und b).

[0012] Die wässrigen Aufhellerpräparationen sind im allgemeinen flüssig.

[0013] Die optischen Aufheller der Komponente a) sind vorzugsweise anionische oder kationische Aufheller. Dabei handelt es sich insbesondere um Aufheller aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Aufheller, insbesondere aus der Gruppe der Stilbenverbindungen, ganz besonders um Distilbene oder der Triazinylflavonate der allgemeinen Formel (I)

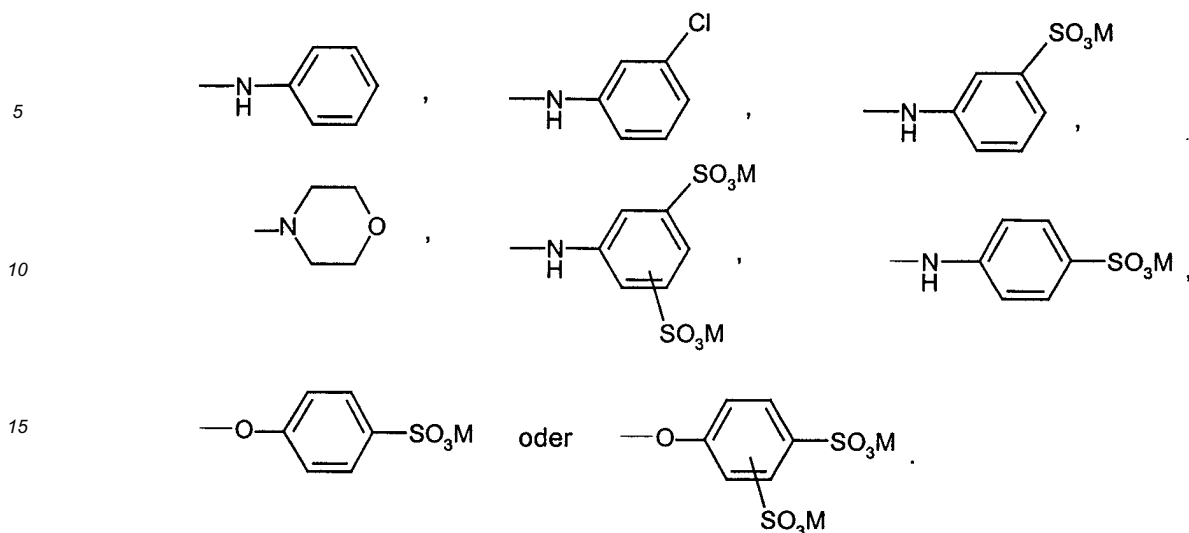


worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Phenoxy; mono- oder disulfoniertes Phenoxy; Phenylamino; mono- oder disulfoniertes Phenylamino; Phenylamino substituiert durch C₁-C₃-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, NH-COR, SO₂NH-R, O-R; Morpholino; Piperidino; Pyrrolidino; -OC₁-C₄-Alkyl; -NH(C₁-C₄-Alkyl); -N(C₁-C₄-Alkyl)₂; -NHC₂-C₄-Alkylen-OR; -N(C₂-C₄-Hydroxyalkyl)₂; -NHC₂-C₄-Alkylen-O-C₂-C₄-Alkylen-OR; eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde; -NHCH₂CH₂OH; -N(CH₂CH₂OH)₂; -N(CH₃)(CH₂CH₂OH); -NH₂; -OCH₃; -S-C₁-C₄-Alkyl; -S-Aryl; -Cl; -NH-CH₂CH₂SO₃H; -N(CH₂CH₂SO₃H)₂; oder -N(CH₂CH₂OH)CH₂CH₂CONH₂ bedeuten, und

R H oder C₁-C₃-Alkyl und M den Rest eines Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumoder Aminsalzes bedeutet. Unter Aminsalzen sind solche der Formel H[⊕]NR⁴R⁵R⁶ bevorzugt, in denen R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig von einander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl oder Phenylalkyl bedeuten oder worin R⁴ und R⁵ zusammen die Ergänzung zu einem 5 bis 7-gliedrigen gesättigten Stickstoffheterocyclen darstellen, der noch zusätzlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, beispielsweise einen Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin-, Imidazolin- oder Morpholinring, während R⁶ für Wasserstoff steht.

[0014] Insbesondere bedeuten R¹, R² und R³ unabhängig voneinander -NH₂, -NH-CH₃, -NH-C₂H₅, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -NH-CH₂CH₂OH, -NH-C₂-C₄-Hydroxyalkyl, -N(C₂-C₄-Hydroxyalkyl)₂, -NH-CH₂CH₂SO₃H; -NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, -N(CH₂-CH₂-OH)₂, -N(CH₂-CHOH-CH₃)₂, Morpholino, -SCH₃, -N(CH₂-CH₂-OH)CH₂-CH₂-CONH₂ sowie einen der nachstehenden Reste



[0015] Bevorzugte Aminosäurereste leiten sich z.B. ab von Glycin, Sarcosin, β -Alanin, Asparaginsäure oder Iminodiessigsäure.

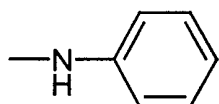
[0016] M ist vorzugsweise H, Na, Li, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder terasubstituiert ist durch C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl oder einer Mischung daraus.

[0017] Bevorzugt liegen die optischen Aufheller in Form ihrer Salze vor, insbesondere als Na- oder K-Salze.

[0018] Besonders bevorzugt sind optische Aufheller der Formel (I), worin

R¹ und R² für -N(CH₂-CH₂-OH)₂ und

R³ für



stehen und

M die obige Bedeutung hat, insbesondere für Na⁺ oder K⁺ steht.

[0019] Die optischen Aufheller aus der Distilbenreihe sind beispielsweise in EP-A-0 385 374 beschrieben.

[0020] Die kationischen Aufheller können beispielsweise 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.

[0021] Gegebenenfalls können die wässrigen Aufhellerpräparationen in geringer Menge weitere, vorzugsweise <10 Gew.-% Hilfsstoffe enthalten. Als solche sind z.B. zu nennen Formulierungsmittel wie Stellmittel, oberflächenaktive Mittel und/oder Entschäumer, sowie organische Verdickungsmittel (Schutzkolloide), Konservierungsmittel und/oder Elektrolyte. Bevorzugt enthalten die wässrigen Aufhellerpräparationen jedoch aus ökologischen Gründen nur sehr geringe Anteile an organischen Zuschlagstoffen, Hilfsmitteln und/oder Verunreinigungen, insbesondere insgesamt weniger als 3 Gew.-% bezogen auf Aufheller der Komponente a), ganz besonders weniger als 1 Gew.-%. Besonders bevorzugt enthalten die wässrigen Präparationen keine organischen Co-Lösungsmittel.

[0022] Als Elektrolyt sind 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 wässrigen Präparation, insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew.-% betragen.

[0023] Insbesondere können die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen Formulierungsmittel der Komponente c) enthalten, vorzugsweise

EP 1 300 514 A1

[0024] 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a) der 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.

[0025] Als sulfonierete Aromaten der Komp. A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierete Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierete Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonieretes Diphenylmethan, sulfonieretes Biphenyl, sulfonieretes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfonieretes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

[0026] 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.

[0027] Als nicht sulfonierete Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

[0028] Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

[0029] Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente c) wird eines auf Basis von

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

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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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).

[0033] Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente c) einzusetzen.

[0034] Unter "monomerenarm" wird ein Restmonomerengehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, insbesondere <10 Gew.-%, vorzugsweise <5 Gew.-%, verstanden. Unter Restmonomeren werden in diesem Zusammenhang, die zur Herstellung des Kondensationsproduktes eingesetzten Reaktanden verstanden.

[0035] Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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 vorzugsweise in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 0 bis 9. Hierbei werden vorzugsweise pro Mol des sulfonier-

EP 1 300 514 A1

ten 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.

[0039] Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente c) mit einer Base an.

[0040] Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomergehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

[0041] Die bei den Membrantrennverfahren vorzugsweise bei der Ultrafiltration eingesetzten Membranen besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform ein molecular-weightcut-off (MWCO) von 1 000 bis 10 000 Dalton.

[0042] 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.

[0043] Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2 000 bis 10 000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

[0044] Weiterhin können die wässrigen Aufhellerpräparationen noch organische Verdickungsmittel enthalten.

[0045] Als geeignete Verdickungsmittel sind solche aus der Gruppe der anionischen oder nicht-ionischen organischen wasserlöslichen Polymere zu nennen. Besonders bevorzugt sind organische Verdickungsmittel, die eine Löslichkeit in Wasser von >100 g/l besitzen.

[0046] Vorzugsweise wird als organisches Verdickungsmittel eine Verbindung eingesetzt, deren 4 %ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von ≥ 2 mPa.s aufweist.

[0047] 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, die zu mehr als 70 % hydrolysiert sind 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 nichtionische oder anionische Polyacrylamide.

[0048] Bevorzugt kommen als Verdickungsmittel Stärke, derivatisierte Stärke und insbesondere abgebaute Stärke in Frage.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] Bevorzugte Cyclodextrine sind solche vom Typ α -CD mit 6 Glucopyranose-Einheiten, β -CD mit 7 Glucopyranose-Einheiten und γ -CD mit 8 Glucopyranose-Einheiten sowie verzweigte AB, AC, AD-Diclosyl-CD und Mischungen der genannten Dextrine.

[0052] Als bevorzugte anionische Polyhydroxyverbindungen kommen Polysaccharide, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose in Frage.

[0053] Als Cellulosederivate können als Verdickungsmittel bevorzugt Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose eingesetzt werden.

[0054] 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 1 000 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.

[0055] Besonders bevorzugt sind partiell hydrolysierte Polyvinylalkohole sowie Polyvinylalkohol selbst.

[0056] 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.

[0057] Weiterhin kommen als Verdickungsmittel Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon in Frage, die in Wasser vollständig dispergieren.

[0058] Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon beträgt 2 000 - 1 200 000, vorzugsweise 10.000 - 150 000 g/mol.

[0059] Ganz besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von N-Vinylpyrrolidon sowie Copolymerisate mit Vinylestern und Na-Methacrylat.

[0060] In einer besonderen Ausführungsform können die wässrigen Aufhellerpräparationen Kristallisationsinhibitoren enthalten wie z.B. Cholesterin, Vanillin und/oder Verbindungen aus der Gruppe der Terpene, Terpenoide, Fettsäuren und/oder Fettsäureester.

[0061] 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.

[0062] Die Herstellung der konzentrierten wässrigen Aufhellerpräparationen erfolgt vorzugsweise durch Einbringen des wasserfeuchten Presskuchens und/oder der trockenen Form einer Verbindung der Formel (I) in Wasser, vorzugsweise demineralisiertes Wasser, das bereits eine Temperatur 40 bis 98°C besitzt oder in Wasser, das noch auf eine Temperatur von 40 bis 98°C gebracht werden muss. Vor, während und/oder nach der Einbringung können gegebenenfalls die genannten Hilfsmittel und/oder Elektrolyte zugesetzt werden.

[0063] In einer besonders bevorzugten Ausführung wird der wasserfeuchte Presskuchen der freien Säure wenigstens eines Aufhellers der Komp. a) in Wasser bei einer Temperatur von 40 - 98°C, vorzugsweise 60 - 95°C, eingetragen und dabei mit einer Base, vorzugsweise einem Alkalihydroxid auf einen pH von 8 - 12, insbesondere 8,5 - 10 eingestellt. Ggf. können die so erhaltenen erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen z.B. mittels Klärfiltration von nicht gelösten Bestandteilen und unerwünschten Nebenprodukten aus der Aufhellersynthese (z.B. Triazine) befreit werden. Im Anschluss an die genannte pH Einstellung bzw. vor oder nach einer möglichen Klärfiltration können die wässrigen Präparationen mit Wasser, ggf. zusammen mit den genannten Hilfsstoffen, auf eine gewünschte Aufhellerkonzentration eingestellt werden.

[0064] Die erfindungsgemäße Verwendung ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Aufhellerpräparation ggf. nach Verdünnung mit Wasser mit den natürlichen oder synthetischen Materialien, insbesondere Fasermaterialien zusammengebracht wird, vorzugsweise in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leim- bzw. Filmpressenflotte eingebracht wird.

[0065] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen der Komp. a) erhalten werden, in dem eine feste Aufhellerpräparation oder der getrocknete Aufheller der Komp. a) mit wässriger Base bei einer Temperatur von 40 - 98°C, vorzugsweise 60 - 95°C, und einem pH von 8 - 12, vorzugsweise 8,5 - 10, in eine Lösung überführt werden, woran sich gegebenenfalls eine Klärfiltration anschließen kann.

[0066] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen, in dem das Syntheseprodukt des Aufhellers der Komp. a), ohne Isolierung des Syntheseproduktes in fester Form, direkt in die wässrige Aufhellerpräparation überführt wird. Hierzu ist es gegebenenfalls erforderlich, den pH und die Temperatur des Syntheseproduktes in den oben genannten Bereichen einzustellen; erforderlichenfalls kann eine Abtrennung von Wasser, überschüssigen Edukten oder Nebenprodukten der Synthese z.B. durch Phasentrennung erfolgen. Die so erhaltene wässrige Präparation kann ggf. anschließend noch einer wie oben beschriebenen, i.A. diskontinuierlich betriebenen Klärfiltration unterzogen werden.

[0067] Anstelle der Klärfiltration können die wässrigen Präparationen auch mittels kontinuierlicher Verfahren wie z. B. Micro- oder Ultrafiltrationsverfahren filtriert und ggf. aufkonzentriert werden. Hierbei können bspw. auch noch enthaltene Salze und niedermolekulare Bestandteile besonders effizient eliminiert werden.

[0068] Erfindungsgemäß können die wässrigen Aufhellerpräparationen auch durch Kombination der genannten Verfahren hergestellt werden.

[0069] Hinsichtlich der Verwendung der wässrigen Aufhellerpräparationen zum optischen Aufhellen natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere Fasermaterialien in wässrigen Flotten oder Medien besteht erfindungsgemäß keine Einschränkung. Die Verwendung betrifft daher z. B. das Aufhellen von Textilien mittels bekannter Färbeverfahren und die Anwendung zum Aufhellen von Waschmitteln.

[0070] Insbesondere betrifft die erfindungsgemäße Verwendung der wässrigen Aufhellerpräparationen 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 und zwar das Aufhellen von ungefüllten, insbesondere aber von gefüllten Papiermassen und pigmentierten Streichmassen, sowie das Aufhellen in der Leim- bzw. Filmpresse.

[0071] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung liegt die Temperatur der wässrigen Aufhellerpräparation vom Zeitpunkt ihrer Einstellung bzw. Herstellung bis unmittelbar zum Eintrag in das Anwendungsmedium bzw. zur ggf. erforderlichen Vorverdünnung in einem Bereich von 10 - 98°C, vorzugsweise 40 - 98°C, d.h. über die Dauer der Lagerung und des Transportes hinweg. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung ist es weiterhin bevorzugt, dass unmittelbar vor dem Eintrag in das Anwendungsmedium die Aufhellerpräparation eine Temperatur von 40 - 98°C besitzt. Besonders bevorzugt wird dabei die Temperatur der wässrigen Präparation so eingestellt, dass eine vollständige Lösung des Aufhellers vorliegt.

[0072] In dem Fall, dass die wässrige Präparation teilweise oder vollständig sich verfestigt oder ausfällt während der Lagerung, oder dem Transport bei niedrigen Temperaturen, ist es bevorzugt die Temperatur vor der Nutzung zu erhöhen, beispielsweise durch Erwärmung des Lagertanks oder Transportcontainers, bis der Aufheller wieder vollständig gelöst ist und die wässrige Präparation wieder frei von Ausfällungen ist.

[0073] Die erfindungsgemäße Verwendung ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Aufhellerpräparation gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser mit den natürlichen oder synthetischen Materialien, insbesondere Fasermaterialien zusammengebracht wird, vorzugsweise in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leim- bzw. Filmpressenflotte eingebracht wird.

[0074] Die erfindungsgemäße Verwendung zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse u/o Oberfläche ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Aufhellerpräparation kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich auf eine Konzentration von 0,01 - 40 Gew.-% bez. auf die Komp. a), insbesondere 1 - 25 Gew.-% bei einer Temperatur von 15 - 75°C, insbesondere 20 - 55°C, und einem pH von 6,0 - 12, insbesondere 6,5 - 11, ganz besonders 6,5 - 9,5, in Form ihrer Lösung mit Wasser verdünnt und anschließend der wässrigen Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leim- bzw. Filmpressenflotte zugeführt wird oder unverdünnt in Form der wässrigen Aufhellerpräparationen selber vorzugsweise mit einer Temperatur von 40 bis 98°C in die genannten Anwendungsmedien eingebracht wird.

[0075] Bei der Massefärbung kann die wässrige Aufhellerpräparation selbst oder eine wässrige Verdünnung daraus der Papiermasse in jeder Stufe des Papierherstellungsprozesses vor der Blattbildung zugegeben werden.

[0076] Unter kontinuierlich sei verstanden, dass sowohl die wässrige Aufhellerpräparation als auch ein wässriges Medium, i.A. Wasser, in einem gewünschten Verhältnis bspw. in einem Rührwerksbehälter oder in einer Rohrleitung kontinuierlich zusammengeführt, und die erhaltene Mischung dem Stoffstrom oder dem Verdünnungswasser der Papiermaschine im gewünschten Verhältnis zugeführt wird.

[0077] Die bekannten Streichmassen enthalten i.A. als Bindemittel u.a. 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 Polymerlatices sind beispielsweise in US-A-3 265 654 beschrieben.

[0078] Zum Pigmentieren der Streichmassen dienen üblicherweise Aluminiumsilikate, wie China-Clay und Kaolin, ferner Bariumsulfat, Satinweiss, Titandioxid oder Calciumcarbonat in natürlicher oder gefällter Form.

[0079] Diese Streichmassen enthalten vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% wenigstens eines 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 wässrigen Aufhellerpräparation berechnet sich 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.

[0080] 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.

[0081] Die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen werden entweder in die fertige Streichmasse oder in eine der Komponenten der Streichmasse eingearbeitet. Die wässrigen Präparationen können dabei direkt zugegeben oder ebenfalls in Form von wässrigen Verdünnungen zugesetzt werden. Wässrige Verdünnungen werden gegebenenfalls kontinuierlich hergestellt und in den Prozess des sog. Zwischenschrittes kontinuierlich

eingbracht.

[0082] 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.

[0083] 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.

[0084] Durch die Verwendung der Streichmassen 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.

[0085] Die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Aufhellerpräparationen zeichnen sich weiterhin durch eine Reihe von Vorteilen aus. Als flüssige Präparationen sind sie gut dosierbar, bei einer Temperatur von 40 - 98°C, insbesondere oberhalb 60°C sehr gut lagerfähig, und können leicht in isolierten, vorzugsweise beheizten Behältern wie z. B. Straßentankcontainern auch in großen Einheiten transportiert und ggf. auch gelagert werden. Aufgrund der sehr guten Stabilität dieser Präparationen kann auf gerührte Tanks in der Lagerung verzichtet werden.

[0086] Ganz besonders sind sie in Wasser bei pH oberhalb von 6,5 und einer Temperatur von 15 - 55°C, insbesondere Kaltwasser in beliebigen Konzentrationen leicht verdünnbar und bilden dabei sofort rückstandsfreie Mischungen, vorzugsweise Lösungen, die in dem genannten Temperatur- und pH-Bereich über einen für die Verarbeitung ausreichenden Zeitraum stabil sind. Insbesondere sind wässrige Verdünnungen mit einem Gehalt von 0,01 - 15 Gew.-% in dem genannten pH und Temperaturbereich über einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde stabil.

[0087] Die wässrigen Aufhellerpräparationen können für die Oberflächenanwendung in den üblichen Flotten für die Leim- bzw. Filmpresse verwendet werden, dabei portionsweise oder kontinuierlich in Form der wässrigen Präparationen selber oder daraus hergestellten Verdünnungen zugegeben werden.

Beispiel 1

[0088] In einem Reaktor A wurden 700 ml Wasser und 10 g Kochsalz eingetragen und 10 min verrührt. Anschließend setzte man unter Rühren 1,0 g eines Polyethers aus Isodecylalkohol, 6 mol Ethylenoxyd und 8 mol Propylenoxyd zu und kühlte auf ca. 10°C ab.

[0089] Man trug unter Rühren 100 g Cyanurchlorid (0,542 mol) ein, spülte mit 100 ml Wasser nach und verrührte die Suspension, bis der pH auf 4,5 gefallen war.

[0090] Dazu titrierte man eine wässrige auf 10°C gekühlte Lösung, die in 1200 ml 0,3mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-dinatriumsalz und 0,3 mol Natriumcarbonat enthielt, wobei man die Temperatur der Reaktionsmischung auf 18°C ansteigen ließ. Für die Zugabe verwendete man einen automatischen Titrator, den man auf den oberen Grenzwert von pH 4,5 einstellte.

[0091] Theoretisch konnten 1084 ml verbraucht werden. Der Endpunkt der Reaktion war erreicht, als innerhalb von 10 Minuten weniger als 5 ml verbraucht wurden. Das war nach 2 bis 2,5 Stunden bei einem Verbrauch von 99 % der Theorie der Fall. Es entstand eine gut rührbare hellgelbe Suspension.

[0092] Man wechselte die Titratorvorlage. Die Titratorvorlage enthielt 250 g 10%ige Natronlauge.

[0093] Man stellte den pH-Wert mit 7 g 10 %iger Natronlauge auf 6,8 ein.

[0094] Anschließend ließ man 49,5 g Anilin (0,53 mol) innerhalb von 30 Minuten einlaufen, wobei man die Temperatur im Reaktor auf 25°C ansteigen ließ. Man rührte 1,5 Stunden bei 25°C nach. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden über den Titrator 215 g 10% ige Natronlauge (0,54 mol) eidosiert. Die Aufnahme betrug am Ende der Nachrührzeit weniger als 2 ml in 10 Minuten.

[0095] In einem zweiten Reaktor B legte man 300 ml Wasser vor, gab 84 g einer 80 %igen Diethanolaminlösung (0,64 mol) zu und erwärmte auf 95°C.

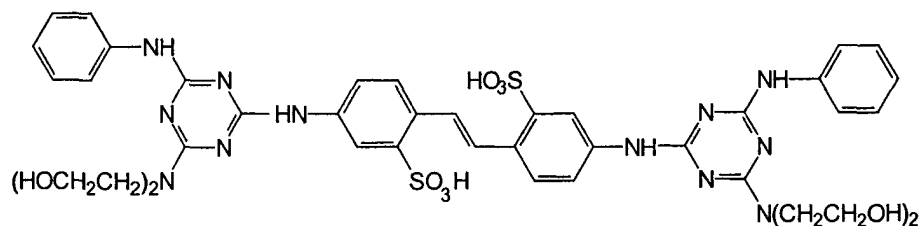
[0096] Innerhalb von 1,5 Stunden wurde der Inhalt aus dem Reaktor A in den Reaktor B überführt. Dabei wurde die Temperatur im Reaktor B auf 95°C und der pH auf 7,5 durch Titration mit 10 %iger Natronlauge konstant gehalten. Anschließend wurde unter fortgesetzter Titration 2,5 Stunden auf 98 - 100°C erhitzt.

[0097] Verbrauch an 10 %iger Natronlauge: 180 g (0,45 mol).

[0098] Man ließ auf 85°C abkühlen und stellte bei dieser Temperatur durch Zugabe von Salzsäure einen pH von 4,2 ein. Man rührte 30 min nach und ließ die Temperatur dabei auf 50 -55°C abfallen.

[0099] Das Produkt wurde abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuum erhielt man 245g Produkt mit einem E1/1-Wert von 600 (spezifische Extinktion gemessen bei 350 nm Wellenlänge).

[0100] Das Produkt entspricht der Verbindung der Formel



[0101] Anschließend wurden in einem Reaktor 430 ml Wasser vorgelegt und auf ca. 90°C erhitzt. Man gab das gesamte Produkt in drei gleichen Teilen hinzu, wobei jeder Teil durch Zugabe von 70 g 10 %iger Natronlauge in Lösung gebracht wurde. Der pH der resultierenden gelbbraunen trüben Lösung wurde mit 10 %iger Natronlauge auf 8,9 eingestellt.

[0102] Man filterte bei 80-90°C über ein Tiefenfilter und erhielt 890 g einer klaren Lösung mit einem E1/1-Wert von 165 (gemessen bei 350 nm Wellenlänge).

[0103] Die so erhaltene wässrige Aufhellerpräparation war über einen Zeitraum von mehr als 30 Tagen bei einer Temperatur von 75°C lagerstabil und zeigte keine kristallinen Ausfällungen oder Entmischung.

Beispiel 2

[0104] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde eine klare Lösung des gleichen Aufhellers hergestellt und im Anschluss an die Tiefenfiltration bei einer Temperatur von 90°C

[0105] 0,5 Gew.-% Baykanol®SL (Bayer AG, Formaldehyd-Kondensationsprodukt der Komp. c) auf Basis von sulfonierten Ditolylolether) bezogen auf den Aufhellerwirkstoff unter Rühren zugesetzt und vollständig gelöst.

[0106] Man erhielt eine klare Lösung mit einem E1/1-Wert von 157 (gemessen bei 350 nm Wellenlänge).

[0107] Diese wässrige Aufhellerpräparation war über einen Zeitraum von mehr als 30 Tagen bei einer Temperatur von 65°C lagerstabil und zeigte keine kristallinen Ausfällungen oder Entmischung.

Beispiel 3

[0108] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde eine klare Lösung des gleichen Aufhellers hergestellt und im Anschluss an die Tiefenfiltration bei einer Temperatur von 90°C

[0109] 1,9 Gew.-% einer 28 %igen wässrigen Lösung eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Naphthalinsulfonsäure, das mittels einer Querstrom-Ultrafiltration wie in Beispiel 5, von EP-A-1 049 745 beschrieben entsalzt und restmonomerenarm eingestellt wurde, eingetragen und vollständig gelöst.

[0110] Man erhielt eine klare Lösung mit einem E1/1-Wert von 155 (gemessen bei 350 nm Wellenlänge).

[0111] Diese wässrige Aufhellerpräparation war über einen Zeitraum von mehr als 30 Tagen bei einer Temperatur von 65°C lagerstabil und zeigte keine kristallinen Ausfällungen oder Entmischung.

Beispiel 4

[0112] Eine gemäß Beispiel 2 hergestellte Lösung wurde mittels eines Einstoffdüsentrockners mit einer Lufttrittstemperatur von 220°C und einer Austrittstemperatur von 90°C unter Feingutrückführung sprühgetrocknet. Man erhielt einen Feststoff in Form eines Microgranulates mit 5,6 Gew.-% Restfeuchte (Bestimmung mittels IR-Trocknung) und einem E1/1-Wert von 550, der sich in 90°C heißem deionisiertem Wasser bei einem pH von 8,7 mit einer Konzentration von bis zu 75 Gew.-% vollständig löste. Diese wässrige Aufhellerpräparation mit einem E1/1-Wert von 445 (gemessen bei 350 nm Wellenlänge) war über einen Zeitraum von mehr als 14 Tagen bei einer Temperatur von 85°C lagerstabil und zeigte keine kristallinen Ausfällungen oder Entmischung. Sie besaß dabei eine noch flüssige, insbesondere pumpbare Konsistenz.

Beispiel 5 erfindungsgemäße Verwendung in der Papiermassefärbung

[0113] 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 wurde jeweils 0,4 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zellstoffmischung der heißen wässrigen Aufhellerpräparationen der Beispiele 1 - 3 unter Rühren eingebracht und nach 10 Minuten Rühren das Handblatt auf dem Sieb geformt; die erhaltenen Blätter wurden anschließend auf einem Trocknungszylin-

der bei einer Temperatur von 95°C vorsichtig getrocknet und für einen Zeitraum von 12 Stunden bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert.

[0114] Diese handgemachten Papierblätter zeigten einen hohen Weißgrad und ausgezeichnete Egalität.

5 **Beispiel 6** erfindungsgemäße Verwendung in der Papiermassefärbung

[0115] Wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch unter Zugabe von 0,16 Gew. % der heißen wässrigen Aufhellerpräparation gemäß Beispiel 4 wurden ebenfalls Papierblätter mit vergleichbar gutem Weißaspekt und ausgezeichneter Egalität erhalten.

10

Beispiel 7 erfindungsgemäße Verwendung im Papierstrich

[0116] Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m²) wurden auf einem Laborrakelgerät (Firma Erichsen, K-Control-Coater, Modell K 202) mit Streichfarben folgender Zusammensetzung bestrichen:

15

60 Teile Calciumcarbonat

40 Teile Kaolin

10 Teile SBR-Latex

1 Teil Polyvinylalkohol

20

0,25 Teile Polyacrylsäure

[0117] 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 heißen wässrigen Aufhellerpräparationen in einer Menge von 10 g bezogen auf 1 kg Streichfarbe homogen eingebracht und über einen Zeitraum von 10 min. gemischt.

25

[0118] 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 hohem Weißgrad und guter Egalität.

30

Beispiel 8 erfindungsgemäße Verwendung in der Papier-Leimpresse

[0119] Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m²) wurden auf einer Laborleimpresse (Firma Werner Matthis AG, TYP-Nr. HF 18374) mit wässrigen Flotten benetzt, enthaltend

35

50 g/l Stärke und

2 g/l der wässrigen Aufhellerpräparationen entsprechend der Zusammensetzung aus Beispiel 1 bis 3, die in ihrer heißen Form eingebracht wurden.

40

[0120] Der pH-Wert der Flotten betrug etwa 7. Die Nassaufnahme betrug dabei ca. 50-60 %.

[0121] 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 guten Weißgrad.

45

Beispiel 9 erfindungsgemäßes kontinuierliches Verfahren zum kontinuierlichen Lösen und zur Verwendung in der Papiermassefärbung

[0122] Eine nach Beispiel 1 hergestellte wässrige Aufhellerpräparation mit einer Temperatur von 75°C wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde (stationärer Betrieb) kontinuierlich mittels einer beheizten Zahnradschleuse in einer Menge von 350 kg/h zusammen mit 650 l/h 45°C warmen, teileisalztem Wasser in einen 50 l fassenden Rührbehälter mit Propellerrührer eingeleitet und gleichzeitig 1000 kg/h der so erhaltenen konzentrierten Lösung bodenseitig mittels einer Rotor-Stator-Pumpe entnommen. Die Zuführung der wässrigen Präparation erfolgte dabei in Rührernähe bei zu 70 % gefülltem Behälter. Die Rührerdrehzahl war dabei so eingestellt, dass eine ausreichende Mischwirkung mit geringer Schaumbildung erreicht wurde. Im stationären Zustand betrug die Behälterfüllung etwa 35 l, die mittlere Verweilzeit der Mischung im Rührbehälter 2,1 Minuten. Proben, die in Abständen von 5 min hinter der Austragspumpe entnommen wurden, enthielten die gewünschte klare Lösung mit einer spezifischen Extinktion von 57 +/- 0,5 bei 350 nm. 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

50

55

fortlaufend im gewünschtem Verhältnis (gewünschte Konzentration des Aufhellerwirkstoffes) dosiert zu werden.

[0123] Mit dem beschriebenen Verfahren war es außerdem möglich, ausreichend stabile, klare Lösungen bis zu einer Konzentration von mehr als 18 Gew.-% des Aufhellerwirkstoffes einzustellen.

[0124] Mit dem gleichen Verfahren konnten ebenso die wässrigen Aufhellerpräparationen gemäß den Zusammensetzungen aus den Beispielen 2 und 3 mit vergleichbar gutem Ergebnis kontinuierlich gelöst werden. Allerdings betrug die Lösestabilität mit der wässrigen Aufhellerpräparation aus Beispiel 2 mehr als 6 Stunden, und es konnten bei Raumtemperatur ausreichend stabile klare Lösungen bis zu einer Konzentration von mehr als 22 Gew.-% des Aufhellerwirkstoffes erhalten werden. Die wässrige Aufhellerpräparation aus Beispiel 3 zeigte eine noch bessere Lösestabilität selbst bei Konzentrationen oberhalb von 22 Gew.-% des Aufhellerwirkstoffes.

Beispiel 10 (Anwendung auf Baumwolle, Klotz-Trocknungsverfahren)

[0125] Abgekochte und gebleichte Baumwollwebware wurde auf dem Labor-Foulard mit verschiedenen wässrigen Flotten geklotzt, die jeweils

14 g/l Aufhellerwirkstoff aus Beispiel 1-4 und
3 g/l Natriumsulfat enthielten.

[0126] Die Zugabe des Aufhellerwirkstoffes erfolgte unter Rühren durch Eintrag der entsprechenden Menge an heißer wässriger Aufhellerpräparation aus den Beispielen 1-4 und anschließender Zugabe von Natriumsulfat.

[0127] Die Flottenaufnahme des Gewebes wurde durch Abquetschen zwischen den Foulardwalzen auf ca. 80% eingestellt. Sofort anschließend erfolgte die Trocknung der Ware durch eine Spannrahmenpassage bei 100°C für 30 Sekunden. Durch diese Behandlung wurde jeweils auf der Ware ein sehr guter Aufhelleffekt erzielt.

Beispiel 11 (Anwendung auf Baumwolle, Trockenvernetzung)

[0128] Abgekochte und gebleichte Baumwollpopeline wurde auf dem Labor-Foulard mit verschiedenen, auf den wässrigen Präparationen der Beispiele 1-4 basierenden wässrigen Flotten folgender Zusammensetzung imprägniert:

14 g/l Aufhellerwirkstoff aus Beispiel 1-4 und
105 g/l einer Kunstharzvorkondensatmischung bestehend aus

80 g/l Fixapret®NF (Produkt der BASF) und
25 g/l Condensol® N (Produkt der BASF).

[0129] Die Zugabe des Aufhellerwirkstoffes erfolgte jeweils unter Rühren durch Eintrag der entsprechenden Menge an heißer wässriger Aufhellerpräparation aus den Beispielen 1-4.

[0130] Die Ware wurde zwischen Walzen auf eine Flottenaufnahme von ca. 80% des Trockengewichtes abgequetscht. Anschließend erfolgte die Trocknung auf dem Spannrahmen bei 100°C für 30 Sekunden. Kondensiert wurde ebenfalls auf dem Spannrahmen bei 150°C für 4 Minuten.

[0131] Durch diese Behandlung wurde jeweils auf der Ware ein sehr guter Aufhelleffekt erzielt.

Patentansprüche

1. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von natürlichen oder synthetischen Materialien enthaltend

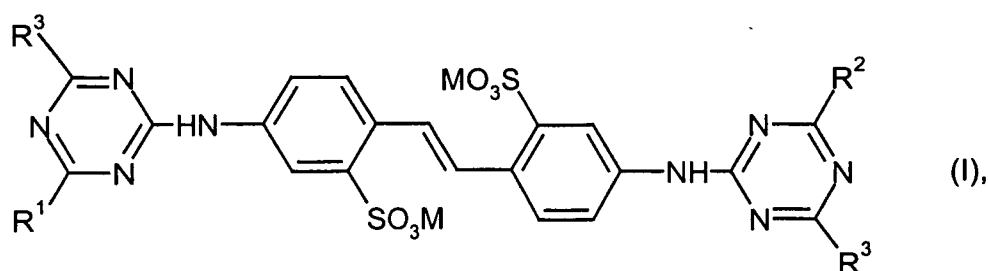
a) 15 bis 85 Gew.-%, insbesondere 20 bis 65 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen optischen Aufhellers,

dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Präparation 40 - 98°C, vorzugsweise 60 - 95°C beträgt.

2. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufhellerpräparationen frei sind von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere deren Hydratformen.

3. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserlösliche optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Aufheller, insbesondere der Stilbenverbindungen.

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

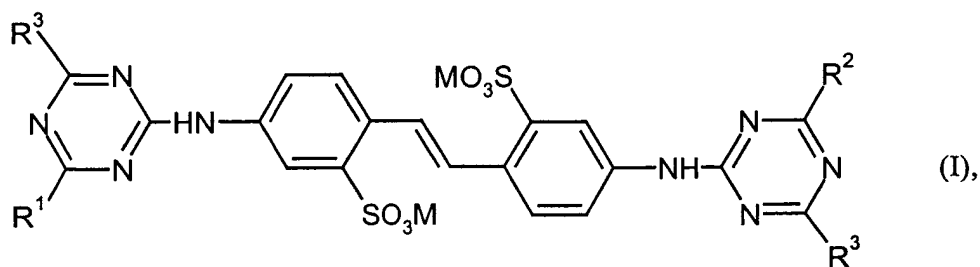


worin

20 R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Phenoxy; mono- oder disulfoniertes Phenoxy; Phenylamino; mono- oder disulfoniertes Phenylamino; Phenylamino substituiert durch C_1 - C_3 -Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, NH-COR, SO_2NH -R, O-R; Morpholino; Piperidino; Pyrrolidino; $-OC_1$ - C_4 -Alkyl; $-NH\{C_1$ - C_4 -Alkyl $\}$; $-N(C_1$ - C_4 -Alkyl $\}_2$; $-NHC_2$ - C_4 -Alkylen-OR; $-N(C_2$ - C_4 -Hydroxyalkyl $\}_2$; $-NHC_2$ - C_4 -Alkylen-O- C_2 - C_4 -Alkylen-OR; eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde; $-NHCH_2CH_2OH$; $-N(CH_2CH_2OH)_2$; $-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$; $-NH_2$; $-OCH_3$; $-S-C_1$ - C_4 -Alkyl; $-S$ -Aryl; $-Cl$; $-NH-CH_2CH_2SO_3H$; $-N(CH_2CH_2SO_3H)_2$; oder $-N(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2CONH_2$ bedeuten, und

30 R H oder C_1 - C_3 -Alkyl und M den Rest eines Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalzes bedeutet.

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



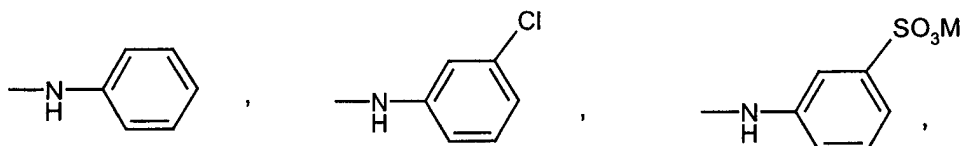
worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander

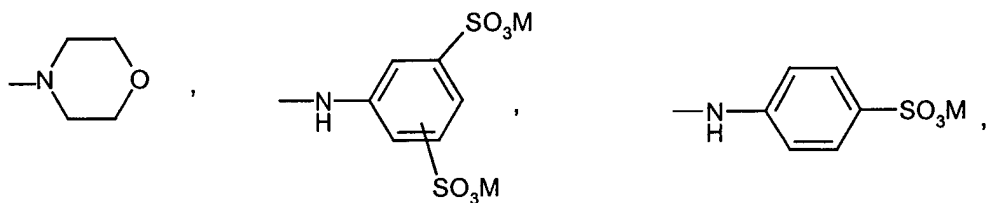
50 $-NH_2$, $-NH-CH_3$, $-NH-C_2H_5$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-NH-CH_2CH_2OH$, $-NH-C_2$ - C_4 -Hydroxyalkyl, $-N(C_2$ - C_4 -Hydroxyalkyl $\)_2$, $-NH-CH_2CH_2SO_3H$, $-NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$, $-OCH_3$, $-OCH(CH_3)_2$, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-N(CH_2-CH_2-OH)_2$, $-N(CH_2-CHOH-CH_3)_2$, Morpholino, $-SCH_3$, $-N(CH_2-CH_2-OH)CH_2-CH_2-CONH_2$ sowie einen der nachstehenden Reste

55

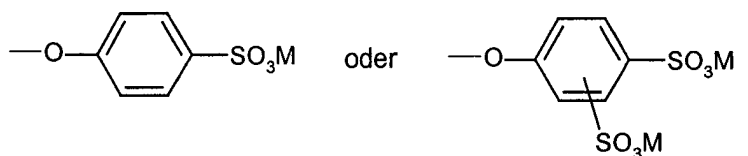
5



10



15



20

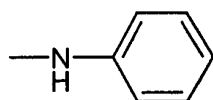
bedeuten, und M der Rest eines Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminalsalzes bedeutet.

25

6. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass**

R¹ und R² für -N(CH₂-CH₂-OH)₂ und
R³ für

30



35

M und
die obige Bedeutung hat, insbesondere für Na⁺ oder K⁺ steht.

40

7. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1-6 enthaltend zusätzlich

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

45

- 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.

50

8. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1-7 enthaltend als Komp. c) ein Kondensationsprodukt auf Basis von

- A) Ditolyethersulfonsäure und
- B) Formaldehyd oder

55

- A) Naphthalinsulfonsäure,
- B) Formaldehyd und
- C) 4,4'-Diphenylsulfon.

9. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse.

EP 1 300 514 A1

10. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Oberfläche, insbesondere in Papierstreichfarben und Leim- bzw. Filmpressenflotten.

5 11. Verwendung wässriger Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Aufhellerpräparation gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser mit den synthetischen oder natürlichen Materialien, insbesondere Fasermaterialien zusammengebracht wird, vorzugsweise in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse und/oder Leim- bzw. Filmpressenflotte eingebracht wird.

10 12. Verwendung gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige 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 - 12, insbesondere 6,5 - 11, ganz besonders 6,5 - 9,5, eingebracht und der wässrigen Papiermasse zugegeben wird.

15 13. Verwendung der wässrigen Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyamid, Cellulose, Papier und Waschmittel.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 1336

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 076 968 A (FRINGELI WERNER ET AL) 31. Dezember 1991 (1991-12-31) * Ansprüche 1-19; Beispiele 1-6 * ---	1-3,11	D21H21/30 D21H21/32 C11D3/42
X	WO 01 19804 A (BULLIARD CHRISTOPHE ;ROHRINGER PETER (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH)) 22. März 2001 (2001-03-22) * Seite 11, Absatz 2 - Seite 12, Absatz 6; Ansprüche 1-32 * ---	1-3,11	
X	EP 0 825 188 A (CIBA GEIGY AG) 25. Februar 1998 (1998-02-25) * Seite 4, Zeile 20-22; Ansprüche 1-41 * * Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 11 * ---	1,11	
X	EP 0 808 837 A (CIBA GEIGY AG) 26. November 1997 (1997-11-26) * Seite 6, Zeile 27-29; Ansprüche 1-43 * * Seite 7, Zeile 2-18 * ---	1,11	
X	DE 11 00 583 B (BAYER AG) 2. März 1961 (1961-03-02) * das ganze Dokument * ---	1,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	DE 10 98 485 B (BAYER AG) 2. Februar 1961 (1961-02-02) * das ganze Dokument * ---	1,13	D21H C11D
X	DE 199 54 959 A (HENKEL KGAA) 17. Mai 2001 (2001-05-17) * Ansprüche 1-13 * ---	1,13	
X	US 3 272 805 A (HEINRICH HAUSERMANN ET AL) 13. September 1966 (1966-09-13) * Anspruch 1; Beispiele 1,2 * ---	1,13	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	7. Februar 2003	Karlsson, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (F04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 1336

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 954 740 A (FRINGELI WERNER) 4. Mai 1976 (1976-05-04) * das ganze Dokument * ---	1-13	
A	GB 814 579 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 10. Juni 1959 (1959-06-10) * das ganze Dokument * ---	1-13	
A	US 3 962 115 A (BRAUCHBAR ROBERT ERIK ET AL) 8. Juni 1976 (1976-06-08) * das ganze Dokument * ---	1-11	
A,D	US 5 888 400 A (THOLEMA EDZARD ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30) * das ganze Dokument * -----	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 7. Februar 2003	Prüfer Karlsson, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1336

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5076968	A	31-12-1991	AT 100484 T	15-02-1994
			BR 9000850 A	05-02-1991
			CA 2010909 A1	31-08-1990
			DE 59004269 D1	03-03-1994
			EP 0385374 A1	05-09-1990
			ES 2048343 T3	16-03-1994
			JP 2266000 A	30-10-1990
			JP 2688378 B2	10-12-1997
			MX 170189 B	10-08-1993
WO 0119804	A	22-03-2001	AU 6842600 A	17-04-2001
			BR 0013876 A	07-05-2002
			CN 1373758 T	09-10-2002
			WO 0119804 A1	22-03-2001
			EP 1212308 A1	12-06-2002
EP 0825188	A	25-02-1998	AU 724335 B2	14-09-2000
			AU 2464197 A	26-02-1998
			BR 9703601 A	18-08-1998
			EP 1254900 A2	06-11-2002
			EP 0825188 A1	25-02-1998
			GB 2316401 A	25-02-1998
			JP 10087638 A	07-04-1998
			NZ 314985 A	29-11-1999
			US 5939379 A	17-08-1999
			ZA 9704830 A	17-08-1998
EP 0808837	A	26-11-1997	AU 724753 B2	28-09-2000
			AU 2357397 A	27-11-1997
			BR 9703378 A	15-09-1998
			EP 0808837 A1	26-11-1997
			GB 2313375 A	26-11-1997
			JP 10081672 A	31-03-1998
			NZ 314863 A	26-06-1998
			US 6080208 A	27-06-2000
			US 5892031 A	06-04-1999
DE 1100583	B	02-03-1961	KEINE	
DE 1098485	B	02-02-1961	CH 353480 A	15-04-1961
DE 19954959	A	17-05-2001	DE 19954959 A1	17-05-2001
			AU 2354701 A	30-05-2001
			WO 0136579 A1	25-05-2001
US 3272805	A	13-09-1966	CH 386436 A	15-01-1965

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1336

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3272805	A		DE 1419333 A1	21-05-1970
			GB 973113 A	21-10-1964
US 3954740	A	04-05-1976	CH 582275 A5	30-11-1976
			DE 2403455 A1	08-08-1974
			FR 2216284 A1	30-08-1974
			GB 1415822 A	26-11-1975
GB 814579	A	10-06-1959	DE 1011889 B	11-07-1957
US 3962115	A	08-06-1976	BE 764672 A1	23-09-1971
			CA 953057 A1	20-08-1974
			CH 549638 A	31-05-1974
			DE 2113834 A1	21-10-1971
			ES 389460 A1	16-04-1974
			FR 2085009 A5	17-12-1971
			NL 7103899 A	28-09-1971
US 5888400	A	30-03-1999	BR 9703737 A	01-09-1998
			CN 1173507 A	18-02-1998
			DE 59702308 D1	12-10-2000
			EP 0816406 A2	07-01-1998
			ES 2150175 T3	16-11-2000
			JP 10101757 A	21-04-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82