

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.07.89

⑤① Int. Cl.⁴ : **D 21 H 1/22, D 06 L 3/12**

②① Anmeldenummer : 86810011.6

②② Anmeldetag : 14.01.86

⑤④ **Wässrige Aufhellerpräparate und deren Verwendung im Papierstrich.**

③⑩ Priorität : 23.01.85 DE 3502038

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
27.08.86 Patentblatt 86/35

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 19.07.89 Patentblatt 89/29

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
FR-A- 1 329 353
FR-A- 2 095 752
FR-A- 2 142 054
GB-A- 930 393
US-A- 3 360 479

⑦③ Patentinhaber : SANDOZ AG
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel (CH)
CH FR GB IT LI NL SE
SANDOZ-PATENT-GMBH
Humboldtstrasse 3
D-7850 Lörrach (DE)
DE
SANDOZ-ERFINDUNGEN Verwaltungsgesellschaft
m.b.H.
Brunner Strasse 59
A-1235 Wien (AT)
AT

⑦② Erfinder : Schmid, Hans-Rudolf
Wenkenstrasse 28
CH-4125 Riehen (CH)

EP 0 192 600 B1

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

Beschreibung

Aus der DE-PS 1 206 296 ist es bekannt, flüssige wässrige Aufhellerpräparate herzustellen, die neben einem optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe einen Löslichkeitsvermittler enthalten, welcher u. a. ein « nicht zu hochmolekularer » Polyglykoläther sein kann; im Beispiel 5 dieses Patent

5 werden können sind zwar stabil bewirken aber keine besondere Erhöhung des Weissgrades in Papierstrich der einen Syntheselatex als Binder enthält.

In der britischen Patentschrift 1 391 593 sind wässrige Papierstreichmassen beschrieben, die neben einem wasserlöslichen optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe ein Polyäthylenglykol, insbesondere ein Polyäthylenglykol 4000, und bestimmte methylierte Polymethylolmelamin/Harnstoff-

10 Harze neben einem synthetischen Latex und einem dispergierten Weisspigment enthalten. In den deutschen Patentschriften 21 45 384 und 24 30 624 sind wässrige Papierstreichmassen beschrieben, die neben einem wasserlöslichen optischen Aufheller der Diaminostilbendisulfonsäurereihe, Weisspigment und Binder, ein Polyäthylenglykol 5000-6000 enthalten und mit diesen Streichmassen wird das Papier beschichtet; auf diese Weise können hohe Weisseffekte im Papierstrich erzielt werden. Die in diesen drei

15 Patenten beschriebenen Zusätze, namentlich insbesondere der Aufheller und das Polyäthylenglykol, werden aber einzeln in die Papierstreichmassen gegeben.

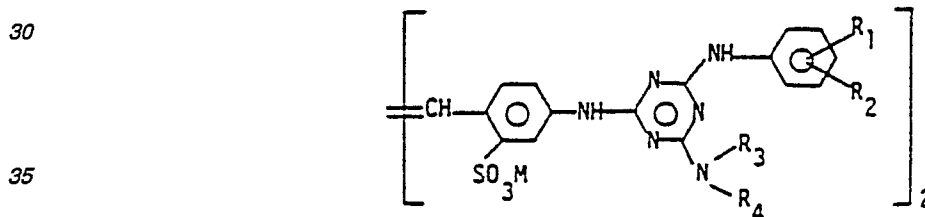
Es wurde nun gefunden, dass unter Verwendung von bestimmten optischen Aufhellern der Diaminostilbendisulfonsäurereihe und von bestimmten Polyäthylenglykolen als alleiniger Zusatz und ohne andere Zusätze ausser gegebenenfalls einer Base zur pH-Einstellung, wässrige Aufhellerpräparate

20 hergestellt werden können, die sich durch eine überraschend gute Stabilität auszeichnen und mit denen Papierstrich, insbesondere Papierstrich der einen synthetischen Latex enthält, überraschend gut optisch aufgehellt werden kann, wobei durch den Einsatz der flüssigen Aufhellerpräparate die Formulierung und Zubereitung der Papierstreichmassen besonders einfach und rationell erfolgen kann.

Die Erfindung betrifft also die entsprechenden Aufhellerpräparate und deren Einsatz zur optischen

25 Aufhellung von Papierstrich bzw. zur Herstellung von beschichtetem Papier, wobei mindestens der Strich optisch aufgehellt ist.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind also wässrige Aufhellerpräparate bestehend aus
(a) mindestens einem optischen Aufheller der Formel



worin

R₁ Wasserstoff oder —SO₃M,
R₂ Wasserstoff oder —SO₃M,
40 R₃ Wasserstoff, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, C₁₋₄-Alkyl, —CH₂—CH₂—CN oder —CH₂—CH₂—CONH₂,
R₄ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, Hydroxyäthoxyäthyl, Di(C₁₋₃-alkyl) amino-C₂₋₆-alkyl
oder Benzyl

oder
R₃ zusammen mit R₄ und dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholino-, Pyrrolidino-,
45 Piperidino- oder N-Methylpiperazinoring
und

M Wasserstoff oder ein farbloses Kation bedeuten, wobei höchstens eines von R₃ und R₄ Wasserstoff bedeutet,

(b) Polyäthylenglykol mit einer durchschnittlichen Molekularmasse im Bereich von 1 000 bis 3 000

50 und

(c) Wasser,

und gegebenenfalls einer Base, worin pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) 10 bis 500 Gewichtsteile der Komponente (b) vorhanden sind und (c) mindestens 20 Gew.% des wässrigen Präparates ausmacht.

Die Verbindungen der Formel (I) sind als solche und auch als optische Aufheller bekannt. Unter den

55 Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen bevorzugt, worin R₃ Wasserstoff, β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl, Methyl, Aethyl, β-Cyanäthyl oder β-Carbamoyläthyl bedeutet und R₄ β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxypropyl oder β (β'-Hydroxy-äthoxy)-äthyl bedeutet oder R₃ und R₄ zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholinorest bedeutet.

In einem besonderem Aspekt der Erfindung werden in der Komponente (a) zwei Untergruppen

60 unterschieden:

(a₁) Verbindungen der Formel (I), worin R₂ —SO₃M bedeutet; worunter diejenigen bevorzugt sind, worin R₁ Wasserstoff bedeutet.

(a₂) Verbindungen der Formel (I), worin R₁ und R₂ beide Wasserstoff bedeuten.

Wird als Komponente (a) ein einheitlicher optischer Aufheller eingesetzt, dann ist dieser vorzugsweise wie unter (a₁) definiert, insbesondere ein solcher, worin R₁ Wasserstoff bedeutet; ist die Komponente (a) ein Aufhellergemisch, dann handelt es sich vorzugsweise um ein Gemisch der Komponenten (a₁) und (a₂), wobei (a₁) auch noch ein Gemisch von Aufhellern, worin R₁ Wasserstoff und worin R₁ Sulfo bedeutet, sein kann.

Das Gewichtsverhältnis (a₁)/(a₂) kann stark variieren und ist insbesondere auch von den in der Streichmasse verwendeten Bindern abhängig, im wesentlichen wie weiter unten beschrieben.

Das Symbol M steht vorzugsweise für ein farbloses Kation, vornehmlich Alkalimetall (insbesondere Lithium, Kalium oder vorzugsweise Natrium) oder ein Ammoniumkation, welches unsubstituiert oder durch niedrige Alkyl- oder Alkanolreste substituiert sein kann, insbesondere durch Methyl, Äthyl, β-Hydroxyäthyl und/oder β-Hydroxypropyl; bevorzugte Kationen M sind Kalium, Natrium, unsubstituiertes Ammonium und Mono-, Di- oder Triäthanolammonium.

Die als Komponente (a) eingesetzten optischen Aufheller der Formel (I) können bis zu 12 Gew.% Salz aus der Herstellung enthalten, sind aber vorzugsweise soweit wie möglich salzfrei (gemeint sind hier im wesentlichen die anorganischen Salze — vor allem Alkalimetallsalze — und gegebenenfalls Aminsalze, die als Nebenprodukte bei der Herstellung und Isolierung der optischen Aufheller auftreten können); die Verbindungen der Formel (I), worin R₁ Wasserstoff bedeutet, fallen nach der Herstellung in wässrigem Medium durch Aussalzen in Form von Alkalimetallsalzen aus und sind nach Filtration und Nachwaschen genügend rein, um erfindungsgemäss eingesetzt zu werden; werden Aminsalze hergestellt, so kann die Verbindung ausgesäuert werden und die ausgefällte Säure kann nach dem Filtrieren und gegebenenfalls Nachwaschen mit Wasser, mit dem entsprechenden Amin oder mit Ammoniak umgesetzt werden, wodurch ein sehr reines Produkt erhalten wird. Die Verbindungen der Formel (I), worin R₁ und R₂ je eine Sulfogruppe bedeuten, werden vorzugsweise in Form von Säure oder von Alkalimetallsalz in wässriger Lösung dialysiert, wonach die Säure gewünschtenfalls mit einer entsprechenden Base neutralisiert werden kann; auf diese Weise können sehr reine Produkte erhalten werden. Vorzugsweise enthalten die Komponenten (a) nicht mehr als 5 Gew.% anorganische Salze aus der Herstellung.

Das als Komponente (b) eingesetzte Polyäthylenglykol weist vorteilhaft eine durchschnittliche Molekularmasse im Bereich von 1 000-2 500, vorzugsweise im Bereich von 1 500-2 500, insbesondere im Bereich von 1 500-2 200 auf. Die Polyäthylenglykole (b) können als handelsübliche technische Produkte eingesetzt werden. Die Molekularmasse eines solchen Polyäthylenglykols schwankt im allgemeinen in einem relativ engen Bereich, insbesondere im Bereich von ±5% bis ±10% der massgeblichen Molekularmasse, vornehmlich von ±5% für Polyäthylenglykol 1 000 bis ±10% für Polyäthylenglykol 3 000.

Das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a) liegt vorteilhaft im Bereich von 0,2:1 bis 5,0:1; bevorzugt ist mindestens ein Teil der Komponente (a) eine Komponente (a₁) und das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) zur Komponente (a₁) liegt vorteilhaft im Bereich von 1,5:1 bis 5,0:1; vorzugsweise 2,5:1 bis 5,0:1; insbesondere 3,0:1 bis 4,0:1. Ist die Komponente (a) ein Gemisch von (a₁) und (a₂), dann wird vorzugsweise das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) nur auf die Komponente (a₁) bezogen, während die Komponente (a₂) dabei unberücksichtigt bleibt.

Der Wassergehalt des Präparates beträgt zweckmässig mindestens so viel, dass das Präparat noch rührbar ist und vorzugsweise gut giessbar ist; bei konzentrierten Präparaten beträgt die Konzentration der Komponente (a) vorteilhaft 5-30, vorzugsweise 7-25 Gew.% des Präparates, der Wassergehalt wird dabei vorteilhaft so gewählt, dass der Trockenstoffgehalt des Präparates im Bereich von 10-80 Gew.%, vorzugsweise 25-60 Gew.% liegt; wird als Komponente (a) ausschliesslich (a₁) eingesetzt, dann liegt bei konzentrierten Präparaten der Trockenstoffgehalt des Präparates vorteilhaft im Bereich von 35-60 Gew.%.

Die erfindungsgemässen wässrigen Präparate haben vorzugsweise einen neutralen bis deutlich alkalischen pH-Wert, insbesondere im Bereich von pH 7 bis pH 10; dieser kann erforderlichenfalls, durch Zugabe von Basen, insbesondere M-entsprechenden Basen (z. B. Alkalimetallhydroxyden oder -carbonaten, Ammoniak oder Aminen) eingestellt werden.

Die erfindungsgemässen Aufhellerpräparate sind sehr lagerbeständig und können direkt verarbeitet werden, d. h. mit Wasser verdünnt und/oder direkt in die Streichmassenpräparationen zudosiert werden, und ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemässen Präparate in Papierstreichmassen zur Herstellung von aufhellerhaltigen Papierstreichmassen bzw. zur Herstellung von optisch aufgehelltem, beschichtetem Papier, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von beschichtetem, mindestens im Strich aufgehelltem Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf das Papier, nach der Blattbildung eine mit einem erfindungsgemässen Präparat versetzte Streichmasse aufbringt und durch thermische Behandlung fixiert.

Die Streichmassen sind im wesentlichen wässrige Präparationen, die mindestens einen Binder und gegebenenfalls ein Weisspigment, insbesondere ein mattierendes Weisspigment enthalten und zusätzlich weitere übliche Zusätze (Dispergiermittel, Eisenionenbinder, Entschäumer usw.) enthalten können; zu diesen wird bei der Formulierung das erfindungsgemässe Präparat, das gegebenenfalls vorverdünnt sein kann, zudosiert.

Die Bindemittel können im allgemeinen beliebige Bindemittel sein, wie sie in der Papiertechnik zur Herstellung von Streichmassen verwendet werden und können aus einem einheitlichen Binder (d₁) oder

auch aus einem Gemisch von (d_1) primären und (d_2) sekundären Bindern bestehen. Der alleinige oder primäre Binder (d_1) ist vorzugsweise ein synthetischer Latex. Die synthetischen Latices (Kunstharze), die in den Streichmassen als alleinige oder primäre Bindemittel eingesetzt werden, sind im allgemeinen bekannt und in der Fachliteratur zahlreich beschrieben. Es handelt sich im wesentlichen um Polymerisate und Copolymerisate äthylenisch ungesättigter Verbindungen, vornehmlich um die folgenden: Butadien-
 5 styrolcopolymerisate, die gegebenenfalls zusätzlich ein carboxyliertes Comonomeres enthalten, Polyacrylate, Copolymerisate aus Alkylacrylat und Vinylacetat, die gegebenenfalls ein carboxygruppenhaltiges Comonomeres enthalten, wie z. B. Acrylsäure, Itakonsäure oder Maleinsäure und Polyvinylacetate, die ein carboxygruppenhaltiges Comonomeres enthalten. Auch die sekundären Bindemittel (d_2), die gegebenenfalls zusammen mit den primären Bindemitteln (d_1) verwendet werden können, sind im allgemeinen bekannt und in der Fachliteratur ausführlich beschrieben, als wichtigste Vertreter können die folgenden erwähnt werden: Stärke oder Casein (die gegebenenfalls auch teilweise oxydiert und/oder hydrolysiert sein können), modifizierte Cellulose z. B. Carboxymethylcellulose und Cellulosemethyläther, Polyvinylalkohol und niedermolekulare, carboxygruppenhaltige Polymere (insbesondere auch Polycarbonsäuren,
 15 z. B. Copolymerisate aus Acrylsäure- C_{1-4} -alkylester und Acrylsäure, die zusätzlich als Dispergiermittel und als Eisenionenbinder dienen können), unter diesen sind vor allem das Casein und die carboxygruppenhaltigen Polymeren sowie Polyvinylalkohol bevorzugt. Gegenbenenfalls werden neben den synthetischen Latices, zusätzlich zu den Polycarboxyverbindungen und/oder anstelle von solchen, übliche Dispergiermittel verwendet, um die Latices in Wasser zu dispergieren, im wesentlichen nicht-ionogene Emulgatoren. Im allgemeinen werden die synthetischen Bindemittel bereits als Dispersionen gehandelt, die gegebenenfalls Dispergiermittel (z. B. aus der Dispersionspolymerisation) enthalten.

Obzwar es auch möglich ist, pigmentfreie Streichmassen herzustellen, ist es im allgemeinen bevorzugt, weisspigmenthaltige Streichmassen herzustellen und zu applizieren, da die mit solchen pigmentierten Streichmassen beschichteten Papiere das ideale Weisssubstrat für einen guten und klaren
 25 Druck darstellen. Solche Weisspigmente sind im wesentlichen mattierende Weisspigmente und sind im allgemeinen anorganische bzw. mineralische Substanzen, hauptsächlich Calciumcarbonat, Calciumsulfat (Satinweiss), Aluminiumsilikate und Aluminiumhydroxide, Aluminiummagnesiumsilikate (Chinaclay), Titandioxid oder Bariumsulfat (Blancfix) und auch Mischungen solcher Pigmente.

Die Weisspigmente und die weiteren gegebenenfalls geeigneten Zusätze (Dispergiermittel, Eisenionenbinder, Entschäumer usw.) sind allgemein in der Papiertechnik bekannt und in der Fachliteratur
 30 zahlreich beschrieben.

Im allgemeinen eignen sich beliebige, wässrige Streichmassen, die ein Bindemittel, insbesondere einen synthetischen Latex, enthalten und weitere übliche Zusätze enthalten können, insbesondere ein Weisspigment und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie oben erwähnt. Ein besonderer Gegenstand der
 35 Erfindung sind die wässrigen Papierstreichmassen, die durch einen Gehalt an

- (X) einem erfindungsgemässen wässrigen Aufhellerpräparat,
- (D) einem Bindemittel,
- (E) Wasser

40 und

- (F) einem Weisspigment
- gekennzeichnet sind.

Die Komponente (D) umfasst den gesamten Bindergehalt, d. h. den primären Binder (d_1) und, soweit vorhanden, auch den sekundären Binder (d_2), sowie das entsprechende Wasser, das im Latex enthalten
 45 ist (diese Latices werden üblicherweise in wasserhaltiger Form gehandelt, meistens etwa 40-70 %ig). Die Komponente (E) stellt das zusätzliche Wasser dar, das für die gewünschte Streichmasse erforderlich ist. Die Komponente (F) ist im allgemeinen ein beliebiges Weisspigment, wie es üblicherweise in Streichmassen, insbesondere zum Mattieren des Papierstriches, verwendet wird und wie oben beschrieben.

Die relativen Gewichtsverhältnisse der Komponenten (D), (E) und (F) entsprechen im allgemeinen den üblichen Streichmassenzusammensetzungen und dazu können die Streichmassen gegebenenfalls
 50 noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Entschäumer, Puffersalze, Basen, Fliessmittel usw. (siehe z. B. J. P. Casey, « Pulp and Paper »; Chemistry and Chemical Technology, 2nd Ed., Vol III, p. 1646-1650); vorzugsweise werden pro 100 Gewichtsteile Weisspigment 5-20 Gewichtsteile synthetischer Latex (d_1) (berechnet als 50 %iges wässriges Präparat) und soviel Wasser (E), wie es der gewünschten
 55 Verdünnung entspricht, zugegeben, und vom optischen Aufheller (a) bzw. vom Präparat (X) wird vorteilhaft soviel zugegeben, wie es für den gewünschten Weissseffekt erforderlich ist; je nach Art des Aufhellers und Konzentration und Zusammensetzung des entsprechenden Aufhellerpräparates kann der optimale Weissgradbereich variieren und für eine gegebene Streichpaste durch einige Vorversuche bestimmt werden; die optimale Aufhellerkonzentration liegt im allgemeinen vorteilhaft im Bereich von
 60 0,005 bis 8,0, vorzugsweise — besonders wenn als Komponente (a) die Komponente (a_1) ohne (a_2) eingesetzt wird — 0,05 bis 4,0 Gewichtsteilen der obendefinierten Komponente (a), bezogen auf 100 Gewichtsteile Weisspigment (als Bezugsbasis).

Für den Einsatz von Aufhellern (a_1) ohne Beimischung von (a_2) wird der Gehalt an sekundärem Binder (d_2) vorteilhaft möglichst niedrig gewählt, vorzugsweise wird dann pro 100 Gewichtsteile
 65 Weisspigment nicht mehr als 1 Gewichtsteil (d_2) eingesetzt.

Wird als Bindemittel (D) ein synthetischer Latex (d_1) ohne Beimischung von (d_2) verwendet, dann wird vorzugsweise als Komponente (X) ein erfindungsgemässes Präparat eingesetzt, das als Komponente (a) die Komponente (a_1) ohne (a_2) enthält, wie oben definiert und insbesondere bevorzugt. Wird als Bindemittel (D) ein Gemisch aus einem synthetischen Latex (d_1) und einem sekundären Binder oder Bindergemisch (d_2) verwendet, dann wird als Präparat (X) vorteilhaft ein solches eingesetzt, das die Komponente (a_1) im Gemisch mit der Komponente (a_2), wie oben definiert, enthält; dabei kann entweder so verfahren werden, dass die Komponenten (a_1) und (a_2) beide im erfindungsgemässen Präparat vorhanden sind, oder so, dass die Komponente (a_1) in Form von einem erfindungsgemässen Präparat zugegeben wird und die Komponente (a_2) als solche oder auch als wässrige Lösung entweder dem erfindungsgemässen Präparat, das die Komponente (a_1) enthält, vor der Zudosierung in die Streichmasse beigemischt wird, oder separat in die Streichmasse zudosiert wird; vorzugsweise werden die Komponenten (a_1) und (a_2) zusammen als ein erfindungsgemässes Präparat formuliert und das ganze der Streichmasse bei der Herstellung derselben zudosiert. Wird ein Gemisch von (a_1) und (a_2) eingesetzt, wenn die Komponente (D) ein Gemisch aus einem synthetischen Latex (d_1) und einem sekundären Binder (d_2) ist, dann kann je nach Zusammensetzung des Bindemittels (D) die optimale Zusammensetzung des Gemisches (a_1)/(a_2) stark variieren; das Gewichtsverhältnis (a_1)/(a_2) liegt dabei z. B. im Bereich von 1:0,05 bis 1:20, vornehmlich im Bereich von 1:0,1 bis 1:10; vorteilhaft liegt dabei das Gewichtsverhältnis (a_1)/(a_2) im Bereich von 1/0,5 bis 1/10, insbesondere im Bereich von 1/1 bis 1/5.

Der pH-Wert der wässrigen Streichmassen ist vorzugsweise alkalisch und kann mit üblichen Basen (z. B. mit Alkalimetallhydroxyden oder -carbonaten oder vorzugsweise mit Ammoniak) auf Werte, die vorteilhaft zwischen 7,5 und 9, vorzugsweise zwischen 8 und 8,5 liegen, eingestellt werden.

Als Substrate für die Streichmassen eignen sich beliebige Papiersorten, wie sie üblicherweise zum Beschichten verwendet werden können, und zwar von feinem Dünndruckpapier bis zu Karton und schwerer Pappe, wie sie im allgemeinen aus den verschiedensten Cellulosefasermaterialien hergestellt werden, z. B. Holzfasern, Holzschliff, 1-Jahrespflanzenfasern, Hadern (Leinen, Hanf, Baumwolle, Jute usw.) oder aufgearbeitetem Altpapier. Das zu bestreichende Papier kann ungeleimt oder geleimt sein. Gelegentlich können auch synthetische Papiere als Substrat verwendet werden.

Die neuen Streichmassen können auf an sich bekannte Weise mit üblichen Streichgeräten auf das Papier nach der Blattbildung aufgebracht werden (z. B. mit einem Rakel, mit Bürsten, mit einem Messer oder auch mit einem Luftmesser). Die Beschichtung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen, insbesondere auch bei der kontinuierlichen Herstellung von Papier mit Hochgeschwindigkeit. Die Fixierung der aufhellhaltigen Streichmasse erfolgt durch Erwärmen, zweckmässig wie üblich beim Trocknen (z. B. bei 50-120 °C, vorzugsweise 65-95 °C).

Unter Verwendung der erfindungsgemässen Komponenten können optisch aufgehellte und beschichtete Papiere mit optimalem Weissgrad und hoher Weissausgiebigkeit erhalten werden, wobei insbesondere auch unter kontinuierlichen Streichbedingungen und bei hohen Geschwindigkeiten sehr homogene Beschichtungen erhalten werden können. Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemäss beschichtete Papier noch einer speziellen Glanznachbehandlung unterworfen werden. Die erhaltenen beschichteten Papiere eignen sich hervorragend für einen guten, konturenreinen und klaren Druck.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die in den Beispielen verwendete Aufhellernummerierung entspricht derjenigen der Tabelle 1.

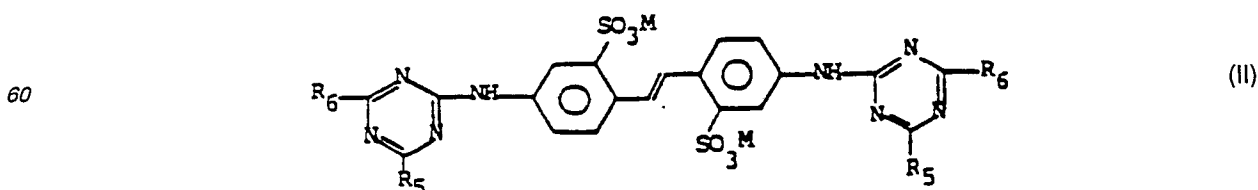
Beispiel 1

Es werden die Aufhellerpräparate 1 bis 24 wie folgt hergestellt: In einem Becherglas werden

10 Teile eines Aufhellers der untenstehenden Formel (II)
35 Teile Polyäthylenglykol 2 000
55 Teile Wasser

mit einem Magnetrührer vermischt. Beim Erwärmen auf 60-80 °C wird eine gelbliche, klare, blau-fluoreszierende Lösung erhalten, die beim Abkühlen auf Raumtemperatur stabil bleibt. Der pH-Wert des Präparates ist mit der M-entsprechenden Base (NaOH, KOH, Ammoniak oder Amin) auf 9,0 eingestellt.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Präparate 1-24 angeführt, die durch den eingesetzten optischen Aufheller der Formel



65 bzw. durch die Bedeutung der Symbole R_5 , R_6 und M gekennzeichnet sind:

Tabelle 1

Präparat-Nr. (=Aufheller-Nr.)	R ₅	R ₆	M
(1)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	$\text{Na/H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(2)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle$	$\text{--N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	$\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(3)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	$\text{HN(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_3$
(4)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Na/NH_4
(5)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	$\text{Na/H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(6)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N}\langle\bigcirc\rangle\text{O}$	Na
(7)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Na/K
(8)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CHOHCH}_3 \end{cases}$	Na
(9)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	Na
(10)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	Na
(11)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--HNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Na
(12)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle\text{--SO}_3\text{M}$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	K
(13)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle$	$\text{--HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(14)	$\text{--HN--}\langle\bigcirc\rangle$	$\text{--N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	NH_4

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Präparat-Nr. (=Aufheller-Nr.)	R ₅	R ₆	M
(15)		$-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	Na/K
(16)		$-HNCH_2CHOHCH_3$	K
(17)		$-N(CH_2CHOHCH_3)_2$	Na/H ₃ NCH ₂ CH ₂ OH
(18)		$-N(CH_2CH_2OH)_2$	Na
(19)			Na
(20)			Na
(21)		$-N(CH_2CH_3)_2$	Na
(22)		$-N(CH_2CH_3)_2$	Na
(23)			Na
(24)			$HN(CH_2-CH_2OH)_3$

EP 0 192 600 B1

Beispiel 2

In einem Becherglas werden

- 5 12 Teile des Monoäthanolammoniumsalzes des Aufhellers (1)
36 Teile Polyäthylenglykol 3000 und
52 Teile Wasser

bei 60-80 °C unter Rühren gelöst. Anschliessend werden

- 10 25 Teile einer wässrigen 30 %igen Lösung des Monoäthanolammoniumsalzes des Aufhellers (2)
dazugegeben.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine bräunliche, klare, blaufluoreszierende Lösung.

- 15 Der pH-Wert ist mit Monoäthanolamin auf 9,0 eingestellt.

In der folgenden Tabelle 2 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 2 beschrieben hergestellt werden; in den Kolonnen 2 und 3 sind die dafür verwendeten Aufheller und in den Kolonnen 4 und 5 die eingesetzten Mengen davon angegeben.

20

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Aufheller Nr.		Gew.Teile	
	(a ₁)	(a ₂)	(a ₁)	(a ₂)
2 a	4	3	12	5
2 b	6	13	12	2
2 c	7	14	12	10
2 d	8	24	12	8
2 e	9	3	12	5
2 f	15	14	12	2
2 g	18	13	12	1
2 h	19	2	12	7
2 i	20	24	12	9
2 k	23	3	12	4

45

Beispiel 3

10 Teile des Natriumsalzes des Aufhellers (10)

30 Teile Polyäthylenglykol 1500 und

- 50 60 Teile Wasser

werden wie im Beispiel 2 gelöst. Anschliessend werden

300 Teile einer 30 %igen, wässrigen Lösung des Triäthanolammoniumsalzes des Aufhellers (3)
dazugegeben, wobei eine klare, bräunliche Lösung erhalten wird (pH = 9,0 mit NaOH).

- 55 In der folgenden Tabelle 3 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 3
beschrieben, aber unter Verwendung der in der Tabelle 3 angeführten optischen Aufheller (a₁) und (a₂),
hergestellt werden; in den Kolonnen 4 und 5 sind die eingesetzten Mengen der jeweiligen optischen
Aufheller angeführt.

60

(Siehe Tabelle 3 Seite 9 f.)

65

EP 0 192 600 B1

Tabelle 3

5 10 15 20	Beispiel Nr.	Aufheller Nr.		Gew.Teile	
		(a ₁)	(a ₂)	(a ₁)	(a ₂)
	3a	1	3	10	20
	3b	5	2	10	50
	3c	9	24	10	10
	3d	11	14	10	5
	3e	12	13	10	70
	3f	16	3	10	2
	3g	22	2	10	10

Beispiel 4

15 Teile des Aufhellers (8)
40 Teile Polyäthylenglykol 2000
25 55 Teile Wasser

werden wie im Beispiel 2 gelöst, anschliessend werden

100 Teile einer 20 %igen, wässrigen Lösung des Aufhellers (24) dazugegeben.

Es wird eine klare, bräunliche, stark fluoreszierende Lösung erhalten (pH = 9,0 mit NaOH).

30 In der folgenden Tabelle 4 sind weitere Aufhellerpräparate angeführt, die wie im Beispiel 4 beschrieben, aber unter Einsatz der in der Tabelle 4 angeführten Aufheller (a₁) und (a₂) in den dort angegebenen Mengen, hergestellt werden.

Tabelle 4

35 40 45 50 55	Beispiel Nr.	Aufheller Nr.		Gew.Teile	
		(a ₁)	(a ₂)	(a ₁)	(a ₂)
	4a	9	24	15	85
	4b	4	2	15	10
	4c	6	3	15	150
	4d	10	13	15	30
	4e	8	14	15	75
	4f	15	2	15	45
	4g	18	24	15	20
	4h	12	13	15	50
	4i	19	3	15	15
	4k	23	2	15	7

Beispiel A

60 Eine wässrige Streichmasse, hergestellt aus
100 Teilen Kaolin (China Clay SPS)
0,4 Teilen Polysalz F [Natriumsalz einer Polyacrylsäure (BASF)]
10 Teilen Dow Latex 620 (50 %ige Dispersion eines Butadien-Styrol-Copolymerisats, der Firma
65 Dow Chemical)

EP 0 192 600 B1

mit einem Feststoffgehalt von 60 %, wird mit Ammoniak auf pH = 8,5 gestellt. Anschliessend werden in verschiedene Proben Mengen von 1 % bis 8 % (bezogen auf den Kaolinanteil) des Aufhellerpräparates Nr. (23) eingearbeitet.

Die so erhaltenen, verschiedene Anteile an Aufhellerformulierung aufweisenden Streichmassen werden nun mittels eines Rollrakels auf die Filzseite von Streichrohpapier in einer Auftragsmenge von 20 g/m² aufgerakelt und anschliessend mit einem Warmlufttrockner bei 90-95 °C während 1 Minute getrocknet.

Man erhält auf diese Weise Papiere, die gegenüber dem Vergleichspapier, das mit einer Streichmasse beschichtet ist, die keine Anteile der Aufhellerformulierung enthält, deutlich höhere Weissgrade aufweisen.

In der Streichmasse können auch andere Mengen des Butadien-Styrol-Copolymerisats eingesetzt werden, z. B. um 20 % höhere oder tiefere, je nach den Anforderungen, die an die physikalischen Eigenschaften der Beschichtung gestellt werden. Man erhält dabei auch eine deutliche Steigerung des Weissgrades gegenüber der Blindprobe.

Analog wie im Beispiel A beschrieben werden die Aufhellerpräparate (1) bis (22) oder (24) eingesetzt, wodurch auch hohe Weissgrade erreicht werden.

Beispiel B

Wiederholt man Beispiel A, setzt jedoch anstelle des Butadien-Styrol-Copolymerisates Acronal S 320 D (eine 50 %ige wässrige Dispersion eines Mischpolymerisates von Acrylsäureester und Styrol, der Firma BASF) ein, erhält man auch Papier mit hohem Weissgrad.

Beispiel C

Man verfährt wie im Beispiel A, verwendet aber die folgenden Streichmassen :

Beispiel C1

In eine wässrige Streichmasse folgender Zusammensetzung :

100 Teile Kaolin (China Clay SPS)
0,3 Teile Polysalz F (BASF)
0,1 Teile Natriumhydroxyd
8 Teile Stärke
24 Teile Acronal S 320 D (BASF)

die einen Feststoffgehalt von 60 % aufweist, werden 1-8 Teile des Aufhellerpräparates des Beispiels 2 eingearbeitet.

Die damit beschichteten Papiere weisen einen hohen Aufhellgrad auf.

Auf analoge Weise werden anstelle des Präparates von Beispiel 2 die Präparate der Beispiele 2a bis 2k eingesetzt.

Beispiel C2

Zusammensetzung der wässrigen Streichmasse :

90 Teile Kaolin (China Clay SPS)
10 Teile Calciumcarbonat
0,3 Teile Polysalz F (BASF)
0,25 Teile Natriumhydroxid
5 Teile Casein (gelöst mit Natriumhydroxid/Ammoniak)
20 Teile Acronal S 320 D (BASF)
1-8 Teile Aufhellerpräparat des Beispiels 3 Feststoffgehalt 55 %.

Die mit dieser Streichmasse beschichteten Papiere weisen einen hohen Weissgrad auf.

Auf analoge Weise werden anstelle des Aufhellerpräparates vom Beispiel 3 die Aufhellerpräparate der Beispiele 3a bis 3g eingesetzt.

Beispiel C3

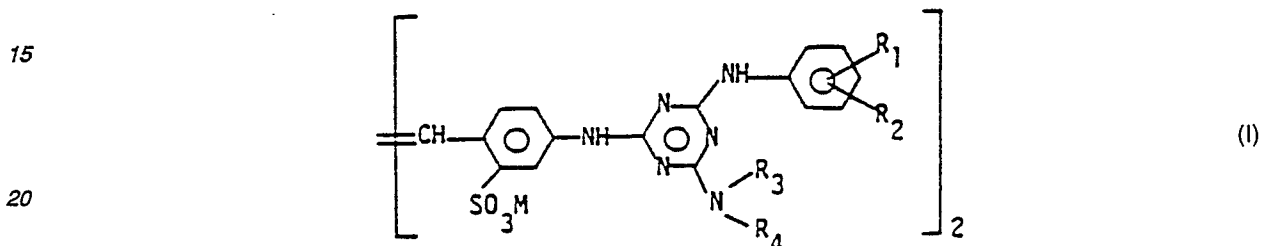
Man verfährt wie im Beispiel C1 beschrieben setzt aber anstelle des Präparates von Beispiel 2 dasjenige von Beispiel 4 ein. Es wird ein sehr guter Weißeffekt erhalten. Anstelle des Präparates von Beispiel 4 können diejenigen der Beispiele 4a bis 4k eingesetzt werden.

Beispiel C4

Man verfährt wie im Beispiel C2 beschrieben, setzt aber anstelle des Präparates von Beispiel 3 dasjenige von Beispiel 4 ein. Es wird ein sehr guter Weißeffekt erhalten. Anstelle des Präparates von Beispiel 4 können diejenigen der Beispiele 4a bis 4k eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Wässrige Aufhellerpräparate bestehend aus
(a) mindestens einem optischen Aufheller der Formel



worin

- R₁ Wasserstoff oder —SO₃M
R₂ Wasserstoff oder —SO₃M
R₃ Wasserstoff, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, C₁₋₄-Alkyl, —CH₂—CH₂—CN oder —CH₂—CH₂—CONH₂,
R₄ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₃-Hydroxyalkyl, Hydroxyäthoxyäthyl, Di(C₁₋₃-Alkyl) amino-C₂₋₆-alkyl
oder Benzyl
oder
R₃ zusammen mit R₄ und dem benachbarten Stickstoffatom einen Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidino- oder N-Methylpiperazining und

- M Wasserstoff oder ein farbloses Kation
bedeuten, wobei höchstens eines von R₃ und R₄ Wasserstoff bedeutet,
(b) Polyäthylenglykol mit einer durchschnittlichen Molekularmasse im Bereich von 1 000 bis 3 000 und

- (c) Wasser,
und gegebenenfalls einer Base, worin pro 100 Gewichtsteile der Komponente (a) 10 bis 500 Gewichtsteile der Komponente (b) vorhanden sind und (c) mindestens 20 Gew.% des wässrigen Präparates ausmacht.

2. Präparat gemäss Anspruch 1, worin (a) ein optischer Aufheller der Formel (I) ist, worin R₂ —SO₃M bedeutet.

3. Präparat gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (a) ein Gemisch aus optischen Aufhellern (a₁) der Formel (I), worin R₂ —SO₃M bedeutet und optischen Aufhellern (a₂) der Formel (I), worin R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, ist.

4. Präparat gemäss Ansprüchen 1-3 mit einem Trockenstoffgehalt im Bereich von 10 bis 80 Gew.%.
5. Präparat gemäss Ansprüchen 1-4, worin die durchschnittliche Molekularmasse der Komponente (b) im Bereich von 1 500 bis 2 500 liegt.

6. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäss Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls eine Base miteinander mischt.

7. Verwendung der Präparate gemäss Ansprüchen 1-6 als optisches Aufhellungsmittel für Papierstreichmassen.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Präparate gemäss Ansprüchen 1-6 mit den übrigen Streichmassenkomponenten versetzt, die Streichmasse auf Papier nach der Blattbildung aufträgt und durch thermische Behandlung fixiert.

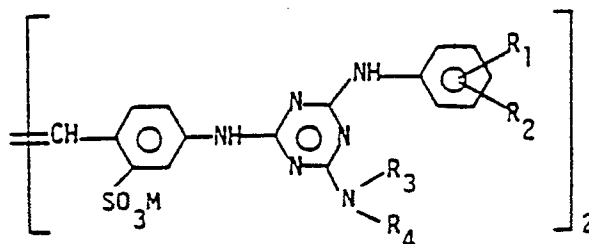
9. Verwendung nach Ansprüchen 7-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Streichmasse ein Bindemittel und ein Weisspigment enthält.

10. Verwendung nach Ansprüchen 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Streichmasse einen synthetischen Latex enthält.

Claims

1. Aqueous brightener preparations consisting of:
(a) at least one optical brightener of formula

5



(I)

10 in which

R₁ signifies hydrogen or —SO₃M,R₂ signifies hydrogen or —SO₃M,R₃ signifies hydrogen, C₂₋₃-hydroxyalkyl, C₁₋₄-alkyl, —CH—CH₂—CN or —CH₂—CH₂—COOH₂,15 R₄ signifies hydrogen, C₁₋₄-alkyl, C₂₋₃-hydroxyalkyl, hydroxy-ethoxy-ethyl, Di(C₁₋₃-alkyl)-amino-C₂₋₆ alkyl or benzyl, orR₃ and R₄ together with the neighbouring nitrogen atom signify a morpholine, pyrrolidine, piperidine or N-methylpiperazine ring, and20 M signifies hydrogen or a colourless cation, at most one of R₃ and R₄ signifying hydrogen, (b) polyethylene glycol with an average molecular weight in the range of 1 000 to 3 000, and

(c) water

25 and optionally a base, in which 10 to 500 parts by weight of component (b) are present per 100 parts by weight of component (a), and component (c) constitutes at least 20 % of the aqueous preparation.

2. Preparation according to claim 1 wherein (a) is an optical brightener of formula (I) in which R₂ signifies —SO₃M.30 3. Preparation according to claim 1 wherein (a) is a mixture of optical brighteners (a₁) of formula (I) in which R₂ signifies —SO₃M and optical brighteners (a₂) of formula (I) in which R₁ and R₂ signify hydrogen.

4. Preparation according to claims 1-3 with a dry substance content in the range of 10 to 80 % by weight.

35 5. Preparation according to claims 1-4 wherein the average molecular mass of component (b) is in the range of 1 500 to 2 500.

6. Process for the production of the preparations according to claims 1-5, characterized in that components (a), (b) and (c) and optionally a base are mixed with each other.

7. Use of the preparations according to claims 1-6 as optical brightening means for paper coating masses.

40 8. Use according to claim 7, characterized in that the preparations according to claims 1-6 are treated with the remaining coating mass components, the coating mass is applied on paper after sheet formation and is fixed by thermal treatment.

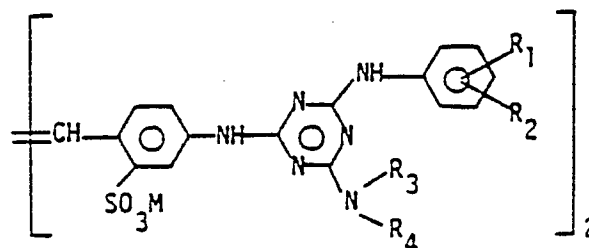
9. Use according to claims 7-8, characterized in that the coating mass contains a binder and a white pigment.

45 10. Use according to claims 7-9, characterized in that the coating mass contains a synthetic latex.

Revendications

50 1. Compositions aqueuses d'azurants optiques constituées (a) d'au moins un azurant optique de formule

55



(I)

60

dans laquelle

R₁ signifie l'hydrogène ou —SO₃M,R₂ signifie l'hydrogène ou —SO₃M,65 R₃ signifie l'hydrogène ou un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄, alkyle en C₁-C₄, —CH₂CH₂—CN ou —CH₂—CH₂—CONH₂,

R₄ signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₂-C₃, hydroxyéthoxyéthyle, di(alkyl en C₁-C₃) amino-alkyle en C₂-C₆ ou benzyle, ou bien

R₃ ensemble avec R₄ et l'atome d'azote adjacent signifient un cycle morpholino, pyrrolidino, pipéridino ou N-méthylpipérazino, et

5 M signifie l'hydrogène ou un cation incolore, un au maximum des symboles R₃ et R₄ signifient l'hydrogène,

b) d'un polyéthylèneglycol ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 1 000 et 3 000, et
c) d'eau

10 et éventuellement d'une base, de 10 à 500 parties en poids du composant (b) étant présentes pour 100 parties en poids du composant (a) et (c) représentant au moins 20 % en poids de la composition aqueuse.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle (a) signifie un azurant optique de formule I, dans laquelle R₂ signifie —SO₃M.

3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composant (a) est un mélange comprenant un azurant optique (a₁) de formule I dans laquelle R₂ signifie —SO₃M et un azurant optique (a₂) de
15 formule I dans laquelle R₁ et R₂ signifient l'hydrogène.

4. Composition selon les revendications 1 à 3, ayant une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 80 % en poids.

5. Composition selon les revendications 1 à 4, dans laquelle la masse moléculaire moyenne du composant (b) est comprise entre 1 500 et 2 500.

20 6. Procédé de préparation des compositions selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on mélange ensemble les composants (a), (b) et (c) et éventuellement une base.

7. Utilisation des compositions selon les revendications 1 à 6, comme azurants optiques pour les masses de couchage du papier.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'on mélange les compositions selon les
25 revendications 1 à 6 avec les autres composants de la masse de couchage, on applique la masse de couchage sur le papier après la formation de la feuille et on la fixe par traitement thermique.

9. Utilisation selon les revendications 7 et 8, caractérisée en ce que la masse de couchage contient un liant et un pigment blanc.

30 10. Utilisation selon les revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la masse de couchage contient un latex synthétique.

35

40

45

50

55

60

65