

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 274 666
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87118124.4

(51) Int. Cl.4: D21H 1/28

(22) Anmeldetag: 08.12.87

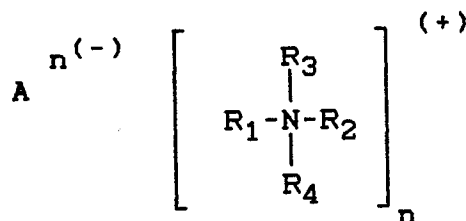
(30) Priorität: 18.12.86 DE 3643215

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.88 Patentblatt 88/29(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Koll, Jochen, Dr.
Am Telegraf 40
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: Müller, Friedheim, Dr.
Zum Hahnenberg 62
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: Bieber, Werner
Gladbacher Weg 13
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: König, Joachim, Dr.
Auf dem Broich 25
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: Eckstein, Udo, Dr.
Am Wolfskaul 8
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Theidel, Hans, Dr.
Tempelhofer Strasse 66
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Weisstönerhaltige Papierstreichmassen.

(57) Aufhellersalze der Formel



worin

A = das Anion eines anionischen Celluloseweißtöners,

R₁ = Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder R₁, oder gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und

n = 1 oder 2 bedeuten,

eignen sich deshalb zur Einarbeitung in Papierstreichmassen. Die aufgehellten Streichmassen zeichnen sich u.a. dadurch aus, daß die erreichbare Vergrauungsgrenze sehr hoch liegt.

EP 0 274 666 A1

Weißtönerhaltige Papierstreichmassen

Zur Herstellung gestrichener Papier und Kartons werden in sehr großem Umfang wäßrige Streichmassen verwendet, welche neben den üblichen Weißpigmenten - vor allem China Clay und Calciumcarbonat - Kunststoff-Dispersionen als Bindemittel enthalten.

Zur optischen Aufhellung dieser Streichmassen werden in der Regel Weißtöner vom Typ der Alkalisalze von Bistriazonylaminostilben-disulfonsäuren eingesetzt. Diese Weißtöner bringen jedoch nur sehr unbefriedigende Aufhell-Effekte und eine sehr niedrige Vergrauungsgrenze (Weißtöner-Konzentration, bei welcher eine weitere Zugabe des Weißtöners keine Steigerung oder sogar einen Abfall des Weißgrades ergibt). Darüber hinaus besitzen die genannten Weißtönertypen in jenen Streichmassen eine sehr niedrige Lichtechtheit.

Es ist allgemein bekannt, die genannten Schwierigkeiten auf zweierlei Wegen teilweise zu lösen:

1. Durch Zusatz von geringen Anteilen an hydrophilen Cobindern zur Streichmasse, auf welche die Weißtöner aufziehen können. Solche Cobinder sind z.B.:

Stärke, Kasein, Carboxymethylcellulose, Alginate, Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Melamin-oder Harnstoff-Formaldehydharze (vgl. "Das Papier" 36 (1982), 66).

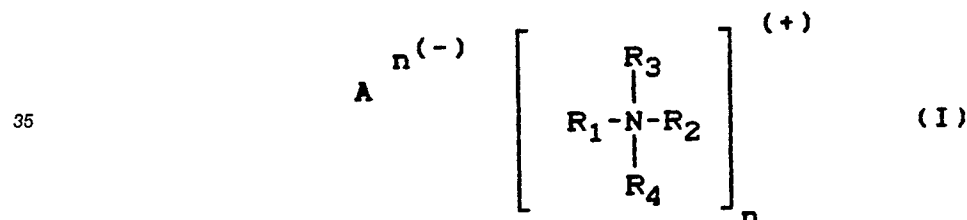
2. Verwendung von speziellen wasserlöslichen Weißtönern, welche hydrophile Carrier enthalten. Solche Carrier können z.B. Polyglykole sein (vgl. DE-A-35 02 038 und EP-A-43 790).

Beide Möglichkeiten können nur eine Teillösung darstellen, da dem Zusatz der genannten Produkte zu den Streichmassen deutliche Grenzen gesetzt sind: Sie erhöhen die Wasser-Empfindlichkeit der gestrichenen Papiere, was bei bestimmten Druckverfahren und beim Gebrauch der gestrichenen Papiere zu Schwierigkeiten führt. Außerdem entstehen mit diesen Zusätzen zur Streichmasse häufig auf modernen - schnell-laufenden Streichanlagen rheologische Probleme.

Die Herstellung von gestrichenen Papieren mit höherem und hohem Weißgrad ist daher in den meisten Fällen eine schwierige bzw. vielfach nicht befriedigend lösbare Aufgabe.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden (vgl. DE-A 3 112 435), wasserlösliche Weißtöner auf bestimmte Kunststoffe wie z.B. Harnstoff-oder Methylol-Harze aufziehen zu lassen und diese aufgehellten Kunststoffe als Dispersion der Papierstreichmasse zuzusetzen. Diese Vorschläge haben sich jedoch bisher wegen ihrer viel zu hohen Kosten oder wegen rheologischer Schwierigkeiten nicht durchsetzen können.

Es wurde nun gefunden, daß man Streichmassen für den Papierstrich ohne die genannten Nachteile aufhellen kann, wenn man in Wasser praktisch unlösliche niedermolekulare (d.h. keine polymeren Gruppen enthaltende) Aufhellersalze der Formel



einsetzt, worin

A = das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners,

R₁ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₁, oder je 2 bzw. 3 dieser Reste können gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und

n = eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

Die Eignung dieser Aufhellersalze für den genannten Zweck muß als ausgesprochen überraschend angesehen werden, da bekannt ist, daß wasserlösliche Aufheller auf Basis der Bistriazonyl-aminostilben-disulfonsäuren, wenn sie mit üblichen poly-kationischen Produkten gemäß GB 721 238 und 1 058 918 ausgefällt werden, in Cobinderfreien Papierstreichmassen keinen oder nur einen sehr unbefriedigenden Effekt ergeben.

Im Gegensatz dazu zeigen die erfindungsgemäßen Aufhellersalze in fein verteiltem oder gelöstem Zusatz eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz, selbst wenn die kationische Komponente im Überschuß verwendet wird.

Geeignete Heterocyclen, die durch 2 der Reste R₂-R₄ gebildet werden können, sind gesättigte 5-oder 6-

gliedrige Typen, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin u.a.

Geeignete Heterocyklen, die durch 3 dieser Reste gebildet werden können, sind gesättigte Typen, insbesondere Pyridin.

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1 -20 C-Atomen, die durch CN, OH, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylcarbonylamino substituiert sein können.

Geeignete Alkylenreste sind insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen.

Geeignete Aralkylreste sind Phenyl-C₁-C₃-alkylreste.

Geeignete Arylreste sind Phenylreste, die durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können.

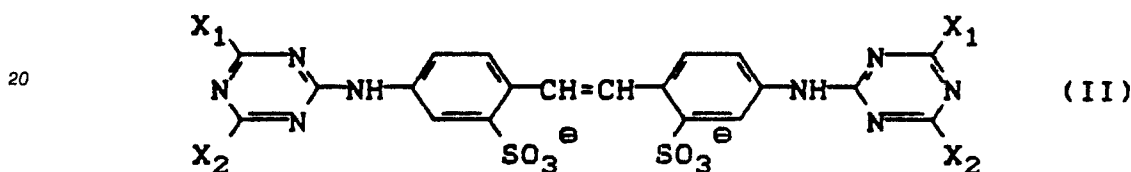
Geeignete Cycloalkylreste sind vor allem Cyclohexylreste.

Unter "Halogen" wird vorzugsweise Cl und Br verstanden.

Geeignete Celluloseweißtöner, von denen sich der Rest A ableitet, sind Bistriazolylstilben-, Bisstilben- und vor allem Bistriazinyl-aminostilben-disulfonsäuren.

Bevorzugt sind Aufhellersalze der Formel I, worin R₁-R₄ nicht für H stehen. Besonders bevorzugte Salze enthalten ein hydrophobierenden Rest, wie z.B. C₆-C₂₀-Alkyl, Aralkyl oder Aryl.

Beispiele für geeignete Reste A sind solche der Formel

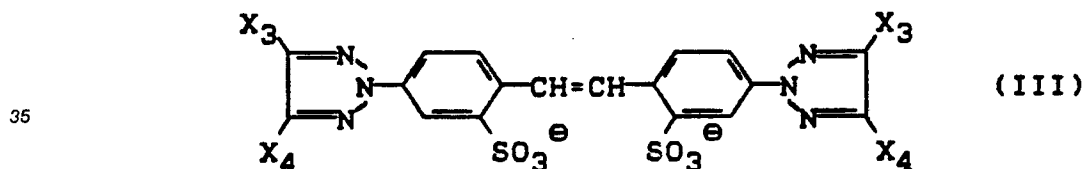


25 worin

X₁ Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxypropyl amino, Di-(2-hydroxy-ethyl)-amino, Di-(2-hydroxy-propyl)-amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

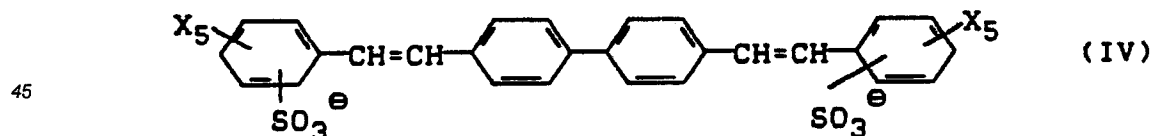
X₂ Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X₁ bedeuten,

30 sowie solche der Formel



40 worin

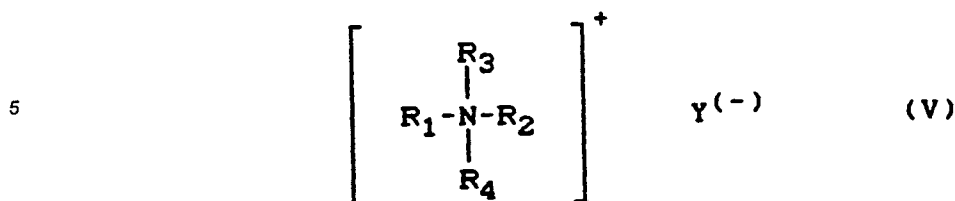
X₃ und X₄ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Sulfophenyl bedeuten, sowie der Formel



50 worin

X₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

Bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man optische Aufheller gemäß den Formeln II - IV als Sulfonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, insbesondere deren Alkalisalzen, mit niedermolekularen basischen Stickstoffverbindungen der Formel V



worin

- 10 Y ein farbloses, nichtfluoreszierendes Anion oder OH⁽⁻⁾ bedeutet, umgesetzt, wobei im Einzelfall auch ein 10 - 20%iger Unterschub oder auch ein bis zu 50%iger Überschub an V angewendet werden kann.

Die Umsetzung erfolgt in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Glykol, Glykoldimethylether, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid bei Temperaturen von 20°C bis zur Rückflußtemperatur des entsprechenden Lösungsmittels.

Die so erhaltenen schwerlöslichen Aufhellersalze können direkt oder nach vorheriger Feinmahlung oder Flüssigformierung als Aufhellungsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können wie folgt hergestellt werden:

- 20 Die Preßkuchen und/oder Pulver werden Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes und gegebenenfalls Wasser unter starkem Rühren homogenisiert. Danach kann eine Erhöhung der Menge des oberflächenaktiven Stoffes, gegebenenfalls auf die gesamte, für die Stabilität der Dispersion benötigte Menge, erfolgen.

Die erhaltene Suspension wird dann vorzerkleinert und naßgemahlen.

- 25 Die Vorzerkleinerung kann über Stein- oder Zahnkollidmühlen erfolgen.

Die anschließende Naßzerkleinerung kann in Kollid-, Schwing-, Kegel- und Vibromühlen sowie in Dissolvern oder in Sub-Mikron-Dispersern erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch kontinuierliche Rührwerksmühlen mit Mahlkörpern, vorzugsweise solche aus SiO₂ von 0,2 bis 5 mm Durchmesser verwendet.

- 30 Nach der Mahlbehandlung können gegebenenfalls noch weitere Mengen oberflächenaktiver Stoffe oder auch hydrotrope Substanzen wie z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, Konservierungsmittel, Netzmittel, Entschäumer und/oder Wasser zugegeben werden, soweit dies nicht schon zu einem früheren Zeitpunkt z.B. vor der Mahlung erfolgte.

- 35 Eine weitere Möglichkeit, der erfindungsgemäßen, in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellungsmittel und ihre Dispersionen herzustellen, stellt die Kombination des Reaktions- und Mahlvorgangs dar:

Dazu werden die Alkalisalze der Aufheller gemäß Formeln II - IV zusammen mit den basischen Stickstoffverbindungen der Formel V sowie Wasser und oberflächenaktive Stoffe nach Homogenisierung und Vorzerkleinerung naßzerkleinert, wobei die Einsatzmengen, wie weiter oben angegeben, variiert werden können.

- 40 Die vollständige Reaktion der Aufhellersalze II - IV mit den basischen Stickstoffverbindungen V findet dabei im Mahlapparat, vorzugsweise in einer kontinuierlichen Rührwerksmühle mit SiO₂-Mahlkörpern statt.

- Die nach den beiden Verfahren hergestellten, erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten 1 bis 25 %, vorzugsweise 5 bis 20 % der erfindungsgemäßen, in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellersalze, 1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 20 % oberflächenaktive Stoffe, 0 bis 15 % Konservierungsmittel und Wasser, wobei ein Teil des Wassers durch hydrotrope Substanzen ersetzt werden kann (% = Gewichtsprozent).

Als oberflächenaktive Stoffe kommen alle üblichen, kationischen und nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffe in Betracht, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 334 769, Seiten 8 bis 10 (entspricht GB-PS 1 417 071) beschrieben sind.

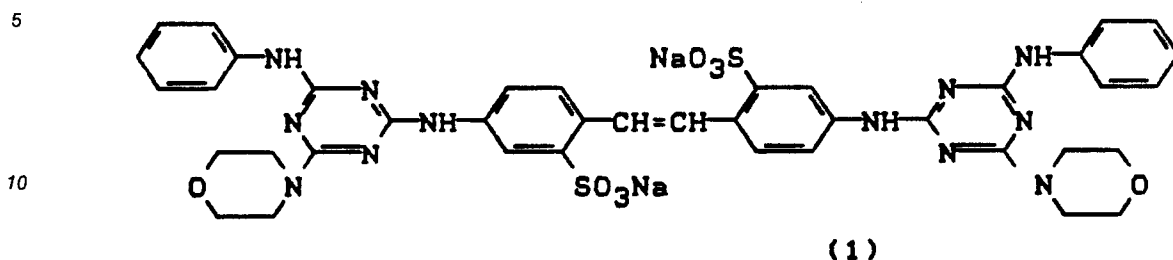
Bevorzugt werden nichtionogene Tenside eingesetzt.

- 50 Die Papierstreichmassen, in welche die erfindungsgemäß zu verwendenden Aufhellersalze eingearbeitet werden, sind folgendermaßen aufgebaut: Kunststoffdispersionen auf Basis von Styrol-Butadien-, carboxylierten Styrol-Butadien- oder Polyvinylacetat-Copolymeren oder von Acrylsäureestern in Kombination mit Weißpigmenten, sowohl ohne als auch mit geringen Anteilen an hydrophilen Cobindern.

- Die Einsatzmenge der Verbindungen I richtet sich nach dem angestrebten Aufhellereffekt. Im allgemeinen genügt 0,01 bis 0,5 Gew.-% reiner Wirksubstanz (bezogen auf den Feststoff der aufzuhellenden Papierstreichmasse). Ein besonderer Vorteil ist, daß je nach Streichmassen-Zusammensetzung die erreichbare Vergrauungsgrenze (bis zu welcher ein weiterer Aufheller-Zusatz noch zusätzliche Effekte bringt) außerordentlich hoch liegt.

Beispiel 1

10 g des optischen Aufhellers der Formel



15 und 10 g Benzyl-n-dodecyldimethylammoniumchlorid werden in 100 ml Wasser 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Danach wird bei ca. 60°C abfiltriert und mit 60°C warmen Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 14,5 g des quartären Ammoniums Salzes des optischen Aufhellers der obigen Formel von Schmelzpunkt: 258-259°C, das in n-Butanol umkristallisiert werden kann. Die Substanz ist im Wasser unlöslich und läßt sich gemäß Beispielen 9-13 in eine wäßrige Dispersion überführen.

20 Die Dispersion gemäß Beispielen 14-16, in eine Papierstreichmasse eingearbeitet, ergibt hervorragende Weißeffekte.

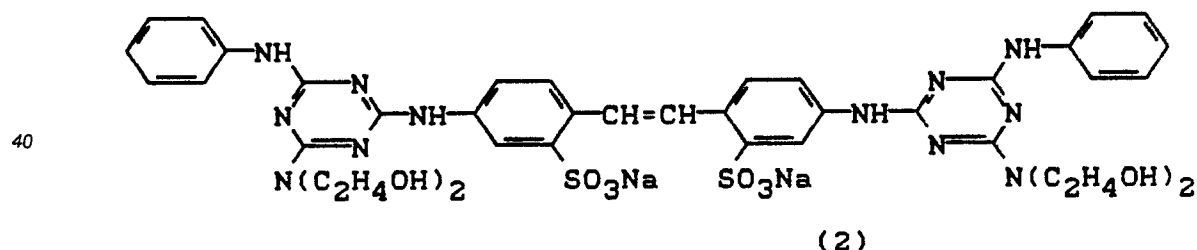
Beispiel 2

25 Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wird der Aufheller der Formel (1) mit 7,5 g Benzylidimethyl-phenylammoniumchlorid umgesetzt. Man erhält 12,2 g hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt: 259-260°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

30 Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich und zeigt als Dispersion in Papierstreichmassen hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 3

0,6 g des optischen Aufhellers der Formel



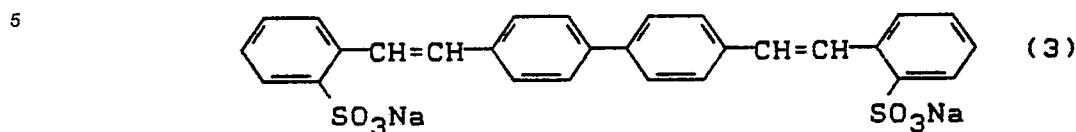
45 wird mit 6 g Benzyl-dimethyl-phenylammoniumchlorid in 200 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren bei ca. 50-60°C und Trocknen im Vakuum liefert 8 g hellgelbes Kristallpulver vom Schmp.: 212-215°C, das aus n-Butanol umkristallisiert werden kann. Brillante Weißeffekte als Dispersion in Papierstreichmassen.

50

55

Beispiel 4

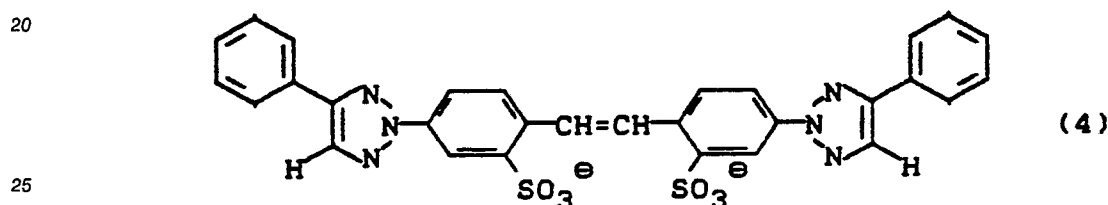
6 g des Aufhellers der Formel



10 werden mit 10 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum liefert 10,3 g fast farblose Kristalle vom Schmp. : 268-270°, die aus Ethylenglycol umkristallisiert werden können.

15 Beispiel 5

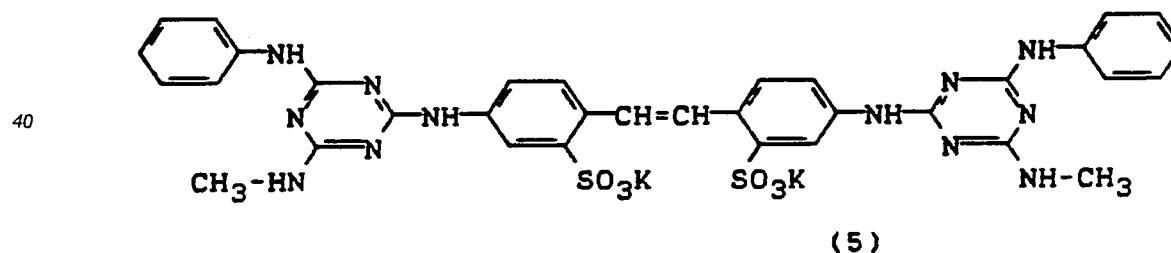
7 g des optischen Aufhellers der Formel



25 werden mit 10 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid in 120 ml Dimethylformamid 2 Std. am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf 10°C abfiltriert. Man erhält 8,7 g hellgelbe Kristalle vom Schmp.: 182-184°C, die aus Ethylenglycol umkristallisiert werden können.

Beispiel 6

35 8,5 g des optischen Aufhellers der Formel



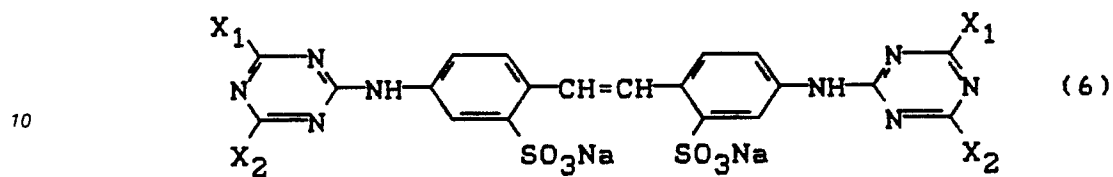
45 werden in 100 ml Wasser gelöst und dann mit 10 g Benzyl-dimethylphenyl-ammoniumchlorid 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Absaugen liefert 13 g gelbliche Kristalle vom Schmp.: 224-226°C, die aus Ethylenglycol umkristallisiert werden können.

50 Beispiel 7

10 des optischen Aufhellers der Formel (1) und 3 g Triethylaminhydrochlorid in 150 ml Wasser werden 1 Std. am Rückfluß erhitzt, abgekühlt und abfiltriert. Gelbliche Kristalle, die aus Methylglykol umgelöst werden können.

Beispiel 8

Auf die gleiche Weise wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben, erhält man weitere -
 schwerlösliche quartäre Ammoniumsalze von optischen Aufhellern, durch Umsetzung von Verbindungen der
 5 Formel



mit Ammoniumsalzen der Formel

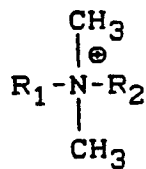
15

20

25

30

35



(7)

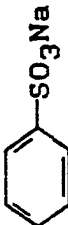
40

45

50

55

Die folgende Tabelle enthält die Reste der verwendeten Ausgangsverbindungen (6) und (7).

Bsp.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂
a	OCH ₃	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	CH ₃	CH ₃
b	OCH ₃	NH(CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na)	CH ₃	CH ₃
c	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₆ H ₅
d	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
e	NH-C ₆ H ₅	NH-CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅
f	NH-C ₆ H ₅	NH-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅
g	NH-  SO ₃ Na	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	CH ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅
h	NH ₂	NH ₂	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₄ H ₂₉
i	OCH ₃	NCH ₃ (C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
k	NH ₂	NH-C ₅ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
l	NH-C ₆ H ₅	NH-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅
m	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅
n	NH-C ₆ H ₅	NCH ₃ (C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅

Beispiel 9

200 g des nach Beispiel 1 hergestellten, in Wasser unlöslichen Aufhellersalzes werden zusammen mit 200 g Emulgator und 600 g Wasser homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird dann bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende stabile Dispersion ist leicht in Papierstreichmassen einzuarbeiten und zeigt ausgezeichnete Weißeffekte, auch noch bei hohen Zusatzmengen (vgl. Beispiele 14-16).

10 Beispiel 10

160 g des optischen Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 128 g Benzyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid, 160 g Emulgator und 552 g Wasser unter Rühren homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur und 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende, stabile Dispersion ist leicht in Papierstreichmassen einzuarbeiten und zeigt hervorragende Weißeffekte.

20 Beispiel 11

160 g des optischen Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 128 g Benzyl-dodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid (= 110 % der stöchiometrischen Menge), 16 g Emulgator W und 520 g Wasser unter Rühren homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert und zeigt nach der Einarbeitung in Papierstreichmassen hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 12

30 In gleicher Weise wie in Beispiel 9 beschrieben, lassen sich die in Wasser schwer-bzw. unlöslichen Aufhellersalze der Beispiele 4, 5 und 6 sowie die im Beispiel 8 beschriebenen Verbindungen (a) - (n) zu stabilen Dispersionen formieren.

35 Beispiel 13

In gleicher Weise wie in den Beispielen 10 und 11 beschrieben, lassen sich auch die in Beispiel 8 beschriebenen Ausgangsprodukte (a) - (n) umsetzen und zu stabilen Dispersionen formieren.

40

Beispiel 14

Durch Zusammenrühren von
31 Gew.-Teilen China Clay SPS,
45 13 Gew.-Teilen Calciumcarbonat,
26 Gew.-Teilen einer 50 %igen Dispersion aus einem Butadien-Styrol-Copolymeren,
30 Gew.-Teilen Wasser,
wird eine Papier-Streichmasse hergestellt, deren pH-Wert mit Natronlauge auf 8,5 eingestellt wird.

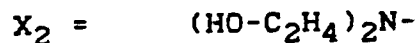
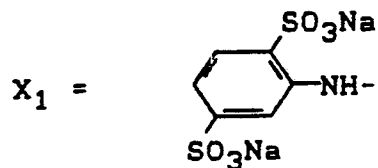
Auf 1 kg dieser Streichmasse werden
50 5 bzw. 10 bzw. 30 bzw. 50 g
der nach Beispielen 9-13 hergestellten Aufheller-Dispersionen zugesetzt und eingerührt.

Nach dem Aufstreichen der aufgehellten Streichmasse auf Papier mit Hilfe eines Handrakels oder einer Versuchsstrechanlage und nach Trocknen bei 20-130°C erhält man gestrichene Papiere, welche je nach Aufheller-Zusatz einen deutlichen bis hervorragenden Aufhellungseffekt zeigen. Auch bei höheren Aufheller-Zusätzen als 50 g/kg Streichmasse ist meistens noch eine Steigerung des Weißgrades erzielbar.

55 Als Vergleich können z.B. Weißtöner dienen, welche üblicherweise in Papierstreichmassen eingesetzt werden:

Weißtöner A: Nr. 14 aus der Tabelle von Beispiel 8, ohne Umsetzung mit einer quartären Ammoniumsalz, ca. 25 %ige wäßrige Lösung.

Weißtöner B: In Formel (6) aus Beispiel 8:



Ohne Umsetzung mit einem quartären Ammoniumsalz, ca. 25 %ige wäßrige Lösung, die zusätzlich ca. 40 % eines Polyglykols als Carrier enthält.

Beim Zusatz von 5 g der Weißtöner A oder B pro kg Streichmasse anstelle der in den Beispielen 9-13 beschriebenen Aufheller-Dispersionen werden etwa gleiche Weißeffekte erzielt.

Bei Zusätzen von 10 g/kg sind die beschriebenen Aufheller-Dispersionen bereits deutlich besser im Weißeffekt als Weißtöner A und größtenteils etwas besser als Weißtöner B.

Bei Zusätzen über 30 g/kg werden mit den beschriebenen Aufheller-Dispersionen wesentlich bessere Weißeffekte erzielt als mit den wasserlöslichen Weißtönern A und B.

Beispiel 15

In gleicher Weise wie im Beispiel 14 beschrieben, lassen sich Streichmassen und Papierstriche herstellen mit einer Kunststoffdispersion auf Basis eines Acrylsäureester-Polymeren.

Vor allem bei höheren Zusatzmengen sind die nach Beispielen 9-13 hergestellten Aufheller-Dispersionen deutlich besser im Weißeffekt als übliche wasserlösliche Aufheller (z.B. Weißtöner A und B aus Beispiel 14).

Beispiel 16

In gleicher Weise wie in Beispiel 14 beschrieben, lassen sich Papierstriche mit folgender Streichmasse herstellen:

32 Gew.-Teile China Clay SPS

14 Gew.-Teile Calciumcarbonat

9,0 Gew.-Teile einer 50 %igen Dispersion aus einem Butadien-Styrol-Copolymeren

4,5 Gew.-Teile Stärke

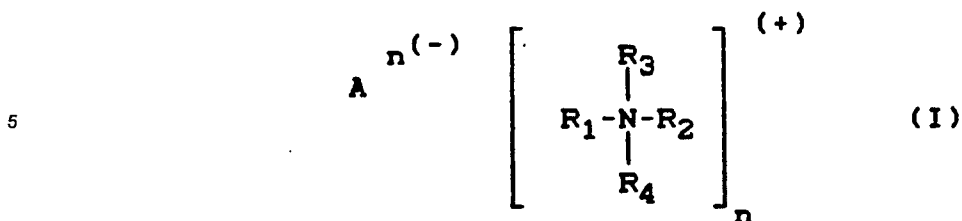
40,5 Gew.-Teile Wasser

pH 8,5

In derartigen Strichen ergeben zwar die üblichen wasserlöslichen Aufheller (z.B. A und B in Beispiel 14) gute Weißeffekte, jedoch sind die Ergebnisse bei höheren Zusätzen mit den beschriebenen Aufheller-Dispersionen nach Beispielen 9-13 deutlich besser.

Ansprüche

1) Wäßrige Papierstreichmassen auf der Basis von Kunststoffdispersionen, enthaltend Aufhellersalze der Formel



worin

10 A = das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners;

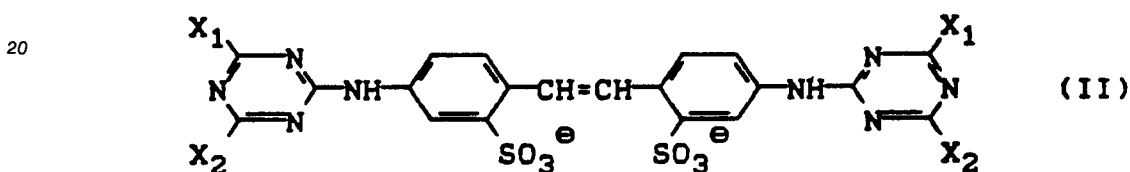
R₁ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₁, oder je 2 bzw. 3 dieser Reste können gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und

n = eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

15 2) Streichmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

A für einen Rest der Formel

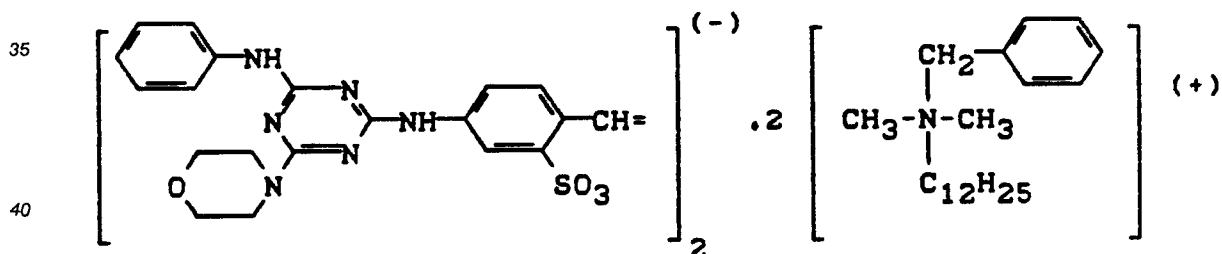


worin

X₁ Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxypropylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)-amino, Di-(2-hydroxy-propyl)-amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

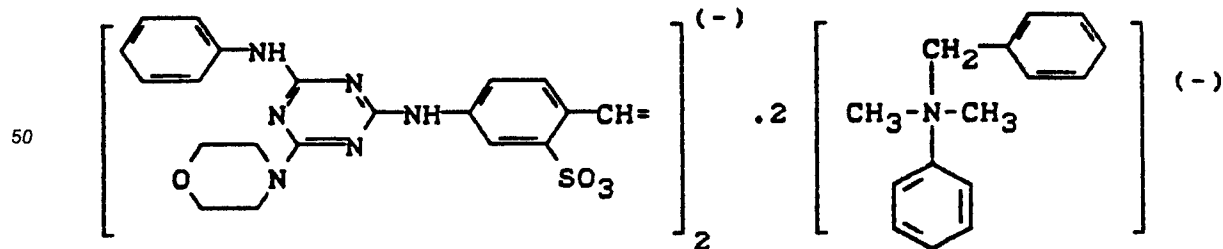
30 X₂ Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X₁ bedeuten, steht.

3) Streichmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

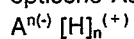
4) Streichmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

5) Streichmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin R₁-R₄ ≠ H.

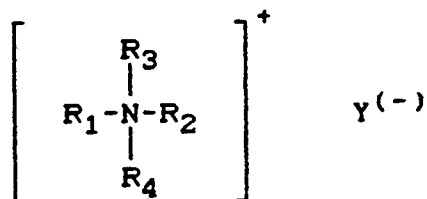
6) Verfahren zur Herstellung von Streichmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man optische Aufheller der Formel



bzw. deren wasserlösliche Salze mit n Äquivalenten einer basischen Stickstoffverbindung der Formel

5

10



15 worin Y ein farbloses, nicht fluoreszierendes, wasserlöslichmachendes Anion oder OH⁻ bedeutet, umsetzt, das dabei anfallende, in Wasser praktisch unlösliche Aufhellersalze isoliert und in eine Streichmasse einarbeitet.

7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das schwerlösliche Aufhellersalz in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.

20 8) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den optischen Aufheller zusammen mit der basischen Stickstoffverbindung und den oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 8124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 6, 7. Februar 1983, Seite 39, Zusammenfassung Nr. 35526b, Columbus, Ohio, US; & JP-A-57 123 262 (SHOWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 31-07-1982 * Zusammenfassung * ---	1,2,5,6	D 21 H 1/28
A	DE-A-2 403 207 (I.C.I.) * Ansprüche 1,7,12-14; Beispiel 1 * -----	7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-03-1988	Prüfer NESTBY K.
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 andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	