(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 335 001 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(51) Int Cl.[7]: **C09B 67/00**

(21) Anmeldenummer: **02021715.4**

(22) Anmeldetag: **25.09.2002**

(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 10149312**
18.10.2001 DE 10150894

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

(72) Erfinder:
- **Nyssen, Peter-Roger**
  41542 Dormagen (DE)
- **Brockmann, Rolf, Dr.**
  51469 Bergisch Gladbach (DE)
- **Hübbe, Thomas**
  51069 Köln (DE)
- **Göbgen, Wolfgang**
  51373 Leverkusen (DE)
- **Franz, Harald**
  51373 Leverkusen (DE)

(54) Feste Aufhellerpräparationen

(57) Lagerstabile feste, partikuläre Aufhellerpräparationen zur optischen Aufhellung von natürlichen und synthetischen Materialien enthaltend

a) 81 bis 99,45 Gew.-% wenigstens eines Aufhellerwirkstoffes,

b) 0,05 bis 9 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation, wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe

b1) der Glykole und/oder Polyglykole mit einem Siedepunkt oberhalb von 150°C, insbesondere Di- u/o Tripropylenglykol, Alkandiole mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder Polyglykole oder Diole mit endständigen von Wasserstoff verschiedenen Gruppen, vorzugsweise Methoxygruppen,
b2) der oberflächenaktiven Verbindungen mit einem HLB-Wert von weniger als 12, insbesondere weniger als 10, und/oder
b3) der Alkylsulfonate mit einer mittleren Kohlenwasserstoffkettenlänge von C_{13} bis C_{15}, vorzugsweise deren Natriumsalze und

c) 0,5 bis 18,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 16 Gew.-% Restfeuchte,

dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Komponenten a), b) und c) >85 Gew.-%, bevorzugt >90 Gew.-% und insbesondere >95 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation beträgt.

EP 1 335 001 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Präparationen optischer Aufheller, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum optischen Aufhellen von synthetischen und natürlichen Materialien.

[0002] Optische Aufheller werden heute vorzugsweise in Form von wässrigen flüssigen Formulierungen in den Handel gebracht, sei es in Form von Lösungen oder von Suspensionen, auch Aufschlämmungen oder Slurries genannt, die i.d.R. aus wasserfeuchten Presskuchen der Aufheller durch Anschlämmen und gegebenenfalls Lösen hergestellt werden.

[0003] In DE-A-27 15 864 werden beispielsweise "Aufschlämmungen" sprich Suspensionen optischer Aufheller beschrieben, die durch Mischen der wasserfeuchten Aufhellerpresskuchen mit Dispergiermittel und gegebenenfalls Zugabe von Elektrolyt, organische Streckungsmittel wie z.B. Harnstoff sowie Geliermitteln hergestellt werden. Diese Aufschlämmungen sind jedoch, wie in EP-A-385 374 zu lesen 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 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 ihre universelle Verwendbarkeit in wässrigen Aufhellersystemen und ihrem wirtschaftlichen Einsatz allgemein und insbesondere für die Aufhellung von Papiermassen 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 erst durch Zugabe von Alkali erzielt.

[0004] In DE-A- 27 15 864 werden zum anderen die Vorteile hinsichtlich des Staubverhaltens von Aufschlämmungen gegenüber trockenen Pulver, die durch Trocknung und Mahlung der nassen Presskuchen hergestellt werden, herausgestellt.

[0005] In DE-A-35 23 207 werden staubarme feste Aufhellerpräparationen für die Anwendung in Textil-Färbebädern 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 feste Aufhellerpräparationen sind jedoch hinsichtlich ihrer Kaltwasserlöslichkeit, Lösegeschwindigkeit, erreichbare Lösekonzentration und Stabilität konzentrierter Stammlösungen (z.B. >4 Gew.-% Aufhellerwirkstoff) gegen kristalline Ausfällungen noch unbefriedigend, weswegen sie sich z.B. für den Einsatz als Papieraufhellerpräparationen oder Einsatz in kalten Textilfärbebädern nur bedingt eignen. Darüber hinaus besitzen die bekannten festen Aufhellerpräparationen noch eine i.A. unzureichende Lagerstabilität. Insbesondere neigen sie teilweise auch in geschlossenen Gebinden nach wenigen Tagen zu Verklumpung oder sind schlecht rieselfähig oder dosierbar.

[0006] In DE-A-40 15 183 werden feste Farbstoffpräparationen, insbesondere Reaktivfarbstoffe, mit geringem Staubverhalten beschrieben, welche als Entstaubungsmittel ein Alkandiol mit 4 bis 8 C-Atomen enthalten. Diese festen Präparationen enthalten zwecks Einstellung einer ausreichenden Löslichkeit noch bis zu 20 Gew.-% Anteile an leicht wasserlöslichen Stell- und Hilfsmittel wie z.B. anorganische Salze (z.B. Natriumsulfat), Ligninsulfonate oder alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukte. Infolge der Gehalte an den genannten Hilfsmitteln ist der Farbstoffanteil der Präparationen bei max. 80 Gew.-% begrenzt.

[0007] Derartig hohe Mengen an insbesondere organischen Hilfsmitteln sind jedoch in verschiedenen Anwendungsgebieten für optische Aufheller, wie z.B. bei der Massefärbung von Papier, im Sinne von Vermeidung organischer Abwasserfrachten und auch aus ökonomischen Interessen unerwünscht. In vielen Anwendungen optischer Aufheller ist zudem eine sehr hohe Wasserlöslichkeit des Aufhellerwirkstoffes gefordert, daher sollte der Gehalt an anorganischen Salzen wie z.B. Natriumsulfat kleiner als 2 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,5 Gew.-% bezogen auf den Aufhellerwirkstoff betragen.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass feste, partikuläre Aufhellerpräparationen enthaltend

a) 81 bis 99,45 Gew.-% wenigstens eines Aufhellerwirkstoffes,

b) 0,05 bis 9 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation, wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe

b1) der Glykole und/oder Polyglykole mit einem Siedepunkt oberhalb von 150°C, insbesondere Di- u/o Tripropylenglykol, Alkandiole mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder Polyglykole oder Diole mit endständigen von Wasserstoff verschiedenen Gruppen, vorzugsweise Methoxygruppen,

b2) der oberflächenaktiven Verbindungen mit einem HLB-Wert von weniger als 12, insbesondere weniger als 10, und/oder

b3) der Alkylsulfonate mit einer mittleren Kohlenwasserstoffkettenlänge von C_{13} bis C_{15}, vorzugsweise deren Natriumsalze und

c) 0,5 bis 18,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 16 Gew.-% Restfeuchte,
dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Komponenten a), b) und c) >85 Gew.-%, bevorzugt >90 Gew.-% und insbesondere >95 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation beträgt, hervorragend lagerstabil sind.

[0009] Die Gruppen b1), b2) und b3) sind selbstverständlich voneinander unterschiedlich.

[0010] Die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen haben eine sehr hohe Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit in kaltem und in heißem Wasser und zeichnen sich auch bei Konzentrationen oberhalb von 5 Gew.-% durch eine sehr gute Stabilität gegen kristalline Ausfällungen aus.

[0011] Selbst bei nennenswerter Restfeuchte besitzen die festen Aufhellerpräparationen auch bei längerer Lagerung eine geringe Verklumpungsneigung und eine gute Rieselfähigkeit, so dass sie als Feststoffe leicht zu dosieren sind.

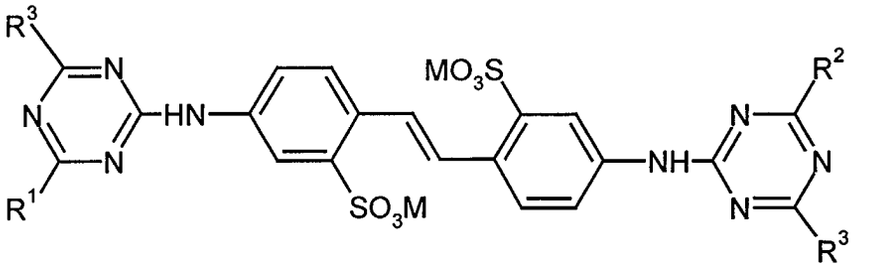
[0012] Der Staub-Filterwert wird nach einer Methode bestimmt, wie sie beispielsweise in "Berger-Schunn et al, Bestimmung des Staubverhaltens von Farbstoffen, Textilveredlung 24 (1989), 7/8, S. 277-280" beschrieben ist. Hierbei wird der auftretende Staub über ein Filter abgesaugt und die Menge des Filterbelages visuell bestimmt. Ein Filterwert von 1 bedeutet hohe Staubentwicklung, ein Filterwert von 5 bedeutet, dass ein Staubbelag auf dem Filter nicht erkennbar ist und es sich um ein sehr staubarmes Produkt handelt.

[0013] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen besitzen vorzugsweise einen hohen Gehalt an optischen Aufhellerwirkstoff und sind bevorzugt weitgehend frei von unerwünschten anorganischen oder organischen Komponenten wie zum Beispiel Stell- und Verschnittmittel. Sie sind vorzugsweise roentgenamorphe Feststoffe. Sie sind vorzugsweise frei von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere Hydratkristallen. Sie sind daher für die kontinuierliche und diskontinuierliche Aufhellung von synthetischen oder natürlichen Materialien wie z.B. Fasermaterialien, Waschmitteln und insbesondere von Papier in der Masse und in der Oberfläche sehr gut geeignet.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere Textilien, Papier und Waschmitteln, ganz besonders von wässrigen Zellstoffmischungen (Papier in der Masse), Papierstreichmassen oder Papierleimpressenflotten. Die Verwendung ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass man die feste Aufhellerpräparation entweder selbst oder gegebenenfalls nach Mischen mit Wasser in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leimpressenflotte eingebracht wird.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur optischen Aufhellung von Papier in der Masse und/oder Oberfläche, in dem die feste Aufhellerpräparation kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, mit einer Konzentration von 0,01 bis 40 Gew.-% bez. auf die Komponente a), insbesondere 1 bis 25 Gew.-% bei einer Temperatur von 10 bis 75°C, insbesondere 15 bis 55°C, und einem pH von 6,0 bis 12, insbesondere 6,5 bis 11, ganz besonders 6,5 bis 9,5, vorzugsweise vollständig gelöst wird, und so oder unverdünnt in Form der festen Präparation selbst in die wässrige Zellstoffmischung, Verdünnungswasser, Leimpressen- bzw. Filmpressenflotte und/oder Papierstreichmasse eingebracht wird.

[0016] Die optischen Aufheller der Komponente a) sind vorzugsweise Verbindungen aus der Gruppe der 4,4'-bis-(triazinylamino)-stilbene-2,2'-disulfonsäuren, 4,4'-bis-(triazol-2-yl)-stilbene-2,2'-disulfonsäuren, 4,4'-dibenzofuranyl-biphenyle, 4,4'-(diphenyl)-stilbene, bis-(benzoxazol-2-yl)-detivate, bis-(benzimidazol-2-yl)-derivate, Cumarine, Pyrazoline, Naphthalimide, Triazinyl-pyrene, 2-styryl-benzoxazole oder -naphthoxazole, Benzimidazol-benzofurane oder -oxanilide. Dabei handelt es sich bevorzugt um Aufheller aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe der Stilbenverbindungen, ganz besonders um Distilbene und Triazinylflavonate der allgemeinen Formel (I)



(I),

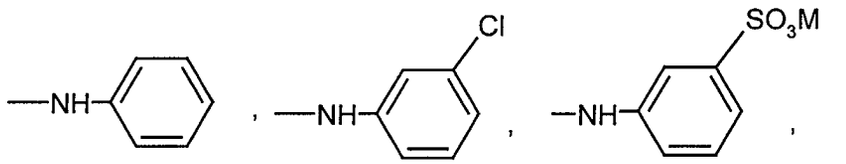
worin

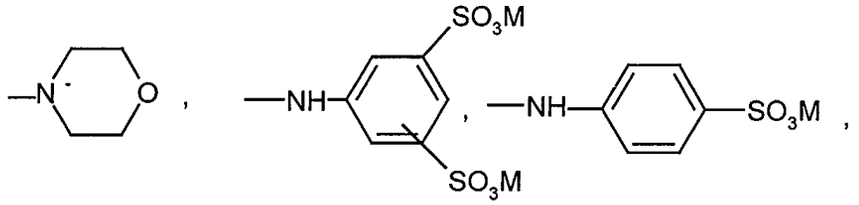
R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Phenoxy; mono- oder disulfoniertes Phenoxy; Phenylamino; mono- oder disulfoniertes Phenylamino; Phenylamino substituiert durch C_1-C_3-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR,

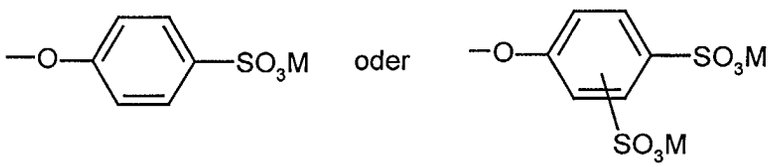
CONH-R, NH-COR, SO_2NH-R, O-R; Morpholino; Piperidino; Pyrrolidino; -OC_1-C_4-Alkyl; -NH{C_1-C_4-Alkyl}; -N(C_1-C_4-Alkyl)$_2$; -NHC_2-C_4-Alkylen-OR; -N(C_2-C_4-Hydroxyalkyl)$_2$; -NHC_2-C_4-Alkylen-O-C_2-C_4-Alkylen-OR; eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom 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

R H oder C_1-C_3-Alkyl und M den Rest eines Alkali-, Erdalkali, Ammoniumoder Aminsalzes bedeutet. Unter Aminsalzionen sind solche der Formel H⊕N$R^4R^5R^6$ bevorzugt, in denen R^4, R^5 und R^6 unabhängig von einander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl oder Phenylalkyl bedeuten oder worin R^4 und R^5 zusammen die Ergänzung zu einem 5 bis 7-gliedrigen gesättigten Stickstoffheterozyklus darstellen, der noch zusätzlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, beispielsweise einen Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin-, Imidazolin- oder Morpholinring, während R^6 für Wasserstoff steht.

Insbesondere bedeuten R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander -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







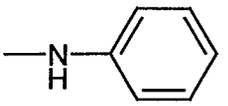
[0017] Bevorzugte Aminosäurereste leiten sich z.B. ab von Glycin, Sarcosin, β-Alanin, Asparaginsäure oder Iminodiessigsäure.

[0018] M ist vorzugsweise H, Na, Li, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder terasubstituiert ist durch C_1-C_4-Alkyl, C_2-C_4-Hydroxyalkyl oder eine Mischung daraus.

[0019] Besonders bevorzugt sind optische Aufheller der Formel (I), worin

R^1 und R^2 für -N(CH_2-CH_2-OH)$_2$ und

R^3 für



stehen und

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

[0020] Weiterhin kommen auch optische Aufheller aus der Distilbenreihe in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A-0 385 374 beschrieben sind, sowie kationische Aufheller. Ferner kommen Aufheller in Frage, die durch Kationisierung von anionischen, insbesondere sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Aufhellern, beispielsweise mittels polymerer, quarternärer Ammoniumverbindungen, erhalten werden. Solche Aufheller sind z.B. in WO-A- 9967317 beschrieben.

[0021] Die Verbindungen der Komponente b) sind vorzugsweise wassermischbare oder wasserlösliche Verbindungen mit einem Siedepunkt oberhalb von 150°C, insbesondere oberhalb von 250°C. Unter wasserlöslich sei verstanden, dass die Verbindungen eine Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur von >1g/1, insbesondere >5 g/l besitzen. Unter wassermischbar sei verstanden, dass sich die Verbindungen in einer Konzentration von >5 g/l, insbesondere >10 g/l bei Raumtemperatur aus Wasser nicht entmischen.

[0022] Als Glykole der Komp. b1) seien vorzugsweise vic.-Diole und/oder 1,2-Diole verstanden, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, sowie insbesondere Tripropylenglykol verstanden. Besonders bevorzugt sind Alkandiole mit 4-8 C-Atomen wie z.B. 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propandiol sowie Neopentylglykol. Als Komp. b1) in Frage kommen ferner gegebenenfalls substituierte Diole beispielsweise mit C_1-C_4-Alkyl, Aryl, Halogen oder SO_3 substituierte Diole.

[0023] Als Polyglykole der Komponente b1) sind bevorzugt Polyethylen-, Polypropylenglykole sowie deren Co- und Block-Copolymere verstanden mit einem Molekulargewicht von weniger als 1000 g/mol, insbesondere weniger als 800 g/mol.

[0024] Besonders bevorzugte Polyglykole und Diole der Komponente b1) sind solche Verbindungen mit endständigen von Wasserstoff verschiedenen Gruppen, insbesondere Methoxygruppen, wie z.B. Polyethylenglykolmethylether und -dimethylether mit einem Molgewicht von <1000 g/mol, vorzugsweise <500 g/mol.

[0025] Die oberflächenaktiven Mittel der Komp. b2) sind vorzugsweise sogenannte Netzmittel, wie sie beispielsweise in *Stache, "Tensid Handbuch", 2.Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien 1981, S.205* beschrieben sind, in Form nichtionogener oder aniogener Verbindungen mit einem HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) von weniger als 12, insbesondere weniger als 10. Die oberflächenaktiven Mittel der Komponente b2) werden insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Alkylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid u/o Propylenoxid mit:

i) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis **25** C-Atomen oder

j) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder

k) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder

l) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis **22** C-Atomen oder

m) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,

n) aus natürliche oder modifizierte, gegebenenfalls hydrierte Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind.

[0026] Bevorzugt sind oberflächenaktiven Mittel der Komponente b2) mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 3000 g/mol, insbesondere 500 bis 1500 g/mol auf Basis der Verbindungen i) bis l), die durch gemischte und/oder blockweise Umsetzung mit Ethylen- und Propylenoxid erhalten werden; besonders bevorzugt enthalten sie einen abschließenden (Poly)Propylenoxidblock mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Mol-Einheiten Propylenoxid.

[0027] Ferner kommen als bevorzugte Verbindungen der Komponente b3) solche aus der Gruppe der Alkylsulfonate

der allgemeinen Formel

$$Z\text{-}SO_2\text{-}OH$$

mit Z = Alkan, Cycloalkan, Alken, insbesondere Paraffin,
sowie deren Salze in Frage.

[0028] Vorzugsweise handelt es sich um technische Gemische der Natriumsalze verschiedener Alkansulfonate mit einer mittleren Kohlenwasserstoffkettenlänge von C_{13} bis C_{15}. Diese Verbindungen können noch bis zu 1 Gew.-% organisch gebundenes Chlor enthalten.

[0029] Die Komponenten b1) bis b3) können allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

[0030] Weiterhin können in Kombination mit den genannten Verbindungen b1) bis b3) Dicarbonsäureester sowie ihre Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Dimethylester der Glutar-, Adipin- und/oder Bernsteinsäure.

[0031] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen enthalten als Komponente c) Wasser in Form von Restfeuchte. Unter Restfeuchte sei die Menge an Wasser als Feuchtigkeit, bezogen auf die feste Präparation, verstanden, umfassend freies Wasser, eingeschlossenes Wasser und adsorbiertes Wasser, nicht Kristallwasser (d.h. stöchiometrisch in eine Kristallstruktur eingebundenes Wasser) oder Konstitutionswasser [siehe Widmann, Riesen: "Thermoanalyse", Hüthigverlag, Heidelberg 1984]. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen roentgenamorph.

[0032] Gegebenenfalls können die festen Aufhellerpräparationen weitere Hilfsstoffe, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 10 Gew.-% bezogen auf die Präparation, enthalten; als solche sind z.B. zu nennen Formulierhilfsmittel wie Stellmittel, Verschnittmittel, weitere oberflächenaktive Mittel, und/oder Entschäumer, sowie organische Verdikkungsmittel (Schutzkolloide), Konservierungsmittel, und Elektrolyte. Bevorzugt enthalten die festen Aufhellerlösungen jedoch aus ökologischen Gründen nur sehr geringe Anteile an weiteren organischen Zuschlagstoffen (Hilfsmitteln, Verunreinigungen), insbesondere weniger als 5 Gew.-% bezogen auf Aufheller a), ganz besonders weniger als 2 Gew.-% .

[0033] Als Elektrolyt sind zu nennen Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, oder eines der entsprechenden Kaliumsalze oder Mischungen der genannten Stoffe. Die Menge an Elektrolyt kann 0,001 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der festen Präparation, insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew.-% betragen.

[0034] Insbesondere können die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen Formulierhilfsmittel der Komponente d) enthalten, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation wenigstens eines Kondensationsproduktes auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten
B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
C) einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten enthalten.

[0035] Als sulfonierte Aromaten der Komp. A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierte Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolylether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

[0036] 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.

[0037] Als nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

[0038] Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

[0039] Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente d) wird eines auf Basis von

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

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.

[0040] 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.

[0041] Die Kondensationsprodukte der Komponente d) können als wässrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

[0042] Bevorzugte Kondensationsprodukte der Komponente d) 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 d).

[0043] Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente d) einzusetzen.

[0044] 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.

[0045] Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

[0046] Die Kondensationsprodukte der Komponente d) 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 zugrundliegenden Aromaten mit einem Sulfonisierungsmittel vorzugsweise Schwefelsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Oleum, herstellt.

[0047] Auf 1 mol des der Komponente A) zugrundeliegenden Aromaten werden vorzugsweise 0,4 bis 3,2 mol, insbesondere 0,8 bis 1,6 mol Sulfonierungsmittel eingesetzt.

[0048] 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 sulfonierten Aromaten A) bzw. pro Mol einer Mischung aus sulfonierten Aromaten der Komponente A) und nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) 0,4 bis 1,5 mol, insbesondere 0,4 bis 1,0 mol der Komponente B) eingesetzt.

[0049] Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente d) mit einer Base an.

[0050] Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomerengehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2 000 bis 10 000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

[0054] In einer besonderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen noch anorganischen Feststoffe, wie z.B. Schichtsilikate, gegebenenfalls hydrophobierte hochdisperse, amorphe pyrogene Kieselsäuren, hochdisperse Kieselsole wie Bentonit bzw. Montmorillonit, feinstteiliges, gegebenenfalls hydrophobiertes Kaolin oder hochdisperses Aluminiumoxid; insbesondere besitzt die Komponente d) eine spezifische Oberfläche [B.E.T.-Methode] von 2 bis 1 500, vorzugsweise 10 bis 800 m^2/g.

[0055] Weiterhin können die festen Aufhellerpräparationen noch organische Schutzkolloide enthalten.

[0056] Als geeignete Schutzkolloide sind solche aus der Gruppe der anionischen oder nichtionischen organischen wasserlöslichen Polymere zu nennen. Besonders bevorzugt sind organische Verdickungsmittel, die eine Löslichkeit in Wasser von >100 g/l besitzen.

[0057] Vorzugsweise wird als organisches Verdickungsmittel eine Verbindung eingesetzt, deren 4 %ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von ≥2 mPa.s aufweist.

[0058] 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 Polyinylalkohol selbst,
- Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon, oder Copolymerisate mit Vinylestern,
- Polyacrylamide (vorzugsweise nicht ionisch oder anionisch).

[0059] Bevorzugt kommen als Verdickungsmittel Stärke, derivatisierte Stärke und insbesondere abgebaute Stärke in Frage.

[0060] Als bevorzugte anionische Polyhydroxyverbindungen kommen Polysaccharide, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose in Frage.

[0061] Als Cellulosederivate können als Verdickungsmittel bevorzugt Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose eingesetzt werden.

Herstellung der festen Aufhellerpräparationen:

[0062] 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.

[0063] Die Herstellung der festen Aufhellerpräparationen erfolgt vorzugsweise durch Trocknung einer konzentrierten Lösung der beschriebenen Aufheller der Komponente a) gegebenenfalls zusammen mit den genannten Hilfsstoffen. Insbesondere kann dabei mindestens ein Teil der Komponente b) u/o d) der konzentrierten Lösung des Aufhellerwirkstoffes (Komp. a)) vor der Trocknung zugegeben werden , was den Vorteil einer verbesserten Lösestabilität bei höheren Aufhellerkonzentrationen vor Trocknung besitzt; wenigstens ein Teil der Komp. b) kann jedoch auch nach der Trocknung als Entstaubungsmittel zugesetzt werden.

[0064] Die Erfindung beinhaltet auch ein Verfahren zur Herstellung der festen Aufhellerpräparationen, in dem man die optischen Aufheller der Komp. a) vorzugsweise in fester Form als gefinishte oder ungefinishte Pulver , Granulate oder insbesondere als wasserfeuchte Presskuchen in einem wässrigen Medium gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Teil der Komp. b) und/oder d) sowie gegebenenfalls weiteren Additiven vollständig löst und anschließend trocknet.

[0065] Bevorzugt wird dabei ein wässriges Medium verwendet, das einen pH-Wert von 6,5 bis 12, insbesondere von 7,5 bis 12 aufweist. Im allgemeinen wird eine Temperatur von 15 bis 98°C, vorzugsweise von 40 bis 98°C, insbesondere von 60 bis 95°C zur Erzielung einer vollständigen Lösung angelegt. Gegebenfalls kann eine Klärfiltration der Lösung zur Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte (z.B. von Triazinen) erforderlich sein.

[0066] Im Anschluss daran wird die wässrige Lösung vorzugsweise auf einen pH von 6,5 bis 10, insbesondere 7,5 bis 9,5 eingestellt und mittels Trocknung in die erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation überführt. Als geeignetes Verfahren für die Trocknung ist insbesondere die Sprühtrocknung, vorzugsweise Einstoffsprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen oder Sprühtrocknung mittels Zerstäubungsscheiben, Gefriertrocknung mit vor- oder nachgeschalteter Granulation oder Trockenaufarbeitung, Aufbaugranulation beispielsweise nach dem Teller- oder Trommelgranulationsverfahren gegebenenfalls mit teilweise vorgetrocknetem Produkt, Wirbelschichttrocknung und -granulation, Mischeragglomeration und -trocknung gegebenenfalls in Kombination mit Wirbelschicht- bzw. Fließbetttrocknung, zu nennen. Ferner kommen Verfahren wie Mischagglomeration in Suspension mit gegebenenfalls nachgeschalteter Wirbelschicht- oder Fließbetttrocknung, Granulation mittels Pastenverformung und nachgeschalteter Nachtrocknung und Zerkleinerung oder Pelletierung sowie Dampfstrahlagglomeration in Frage. Kombinationen der genannten Verfahren sind ebenfalls möglich.

[0067] Besonders bevorzugt sind die Verfahren der Sprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen, die Sprühtrocknung mit integrierter und/oder nachgeschalteter Wirbelschichtagglomeration und/oder -Trocknung, die Aufbaugranulation nach dem Tellerverfahren sowie die Wirbelschichtgranulation und -trocknung.

[0068] Insbesondere weisen die nach diesen Verfahren hergestellten festen Aufhellerpräparationen eine Restfeuchte von 0,5 bis 18,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 16 Gew.-%, bezogen auf die feste Präparation, und eine mittlere volumenbezogene Partikelgröße von 5 bis 5000 , vorzugsweise 15 bis 2000 und insbesondere 40 bis 1000 μm auf. Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen basieren vorzugsweise auf einer kugelförmigen oder kugelförmähnlichen oder davon abgeleiteten Partikelstruktur. Es kommen auch Agglomerate von Partikeln aus den genannten Formen im Bereich der angegebenen Partikelgröße in Frage. Erfindungsgemäß können die festen Aufhellerpräparationen Pulver, Granulate oder sogenanntenMicrogranulate (z.B. aus Einstoffdüsen-Sprühtrockung) sein.

[0069] Im Anschluss an die Trocknung können die festen Präparationen mit an sich bekannten Methoden aufgearbeitet, insbesondere entstaubt werden. Die Entstaubung kann sowohl direkt in Verbindung mit der Trocknung z.B. als Injektions- oder Aerosolentstaubung als auch im Anschluss an die Trocknung beispielsweise in einem Mischer erfolgen.

[0070] Erfindungsgemäß bevorzugt wird mindestens ein Teil der Verbindungen der Komponente b1) bis b3) als alleinige Entstaubungsmittel eingesetzt. Grundsätzlich können jedoch zusätzlich weitere Entstaubungsmittel eingesetzt werden.

[0071] Als solche kommen sowohl wasserlösliche oder wassermischbare wie auch wasserunlösliche oder schwerlösliche Verbindungen infrage. Derartige Mittel sind an sich bekannt; als Beispiele für wasserlösliche seien genannt Polyethylenglykole und PEG-Block-Copolymere.

[0072] Als bevorzugte zusätzliche schwerlösliche Entstaubungsmittel seien genannt Weißöle sowie oberhalb 150°C siedende aromatische oder aliphatische Alkylester.

[0073] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen stellen optische Aufhellungsmittel für verschiedene Substrate dar. Besonders bevorzugt sind auf natürliche Cellulose basierende Substrate wie z.B. Baumwolle, Papier und Holzmassen in feiner Verteilung, oder Materialien aus regenerierter Cellulose, aus Wolle, oder synthetischen Polyamiden zu nennen. Die optisch aufzuhellenden Materialien können dabei in verschiedensten Verarbeitungszuständen wie Rohstoff, Halbfabrikat oder Fertigfabrikat und in den verschiedensten Verarbeitungsformen wie beispielsweise Fasern, Fäden, Gewebe, Gewirke, Vliese sowie Folien etc. vorliegen.

[0074] Hinsichtlich der Verwendung der festen Aufhellerpräparationen zum optischen Aufhellen natürlichen und synthetischen Materialien in wässrigen Flotten oder Medien besteht erfindungsgemäß keine Einschränkung. Die Verwendung betrifft daher das Aufhellen von Textilien mittels bekannter Färbeverfahren und die Anwendung zum Aufhellen von Waschmitteln.

[0075] Insbesondere können die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen festen und/oder flüssigen Waschmitteln zugesetzt werden, die die üblichen dem Stand der Technik entsprechenden Inhaltsstoffe enthalten.

[0076] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen lassen sich weiterhin während der Hochveredlung der Faserstoffe in Verbindung mit Kunstharzen und Kunstharzvorkondensaten aufbringen. Die Vernetzung der Kunstharze kann in einem weiten pH-Bereich, insbesondere von pH 1 bis pH 10, in üblicher Weise durchgeführt werden.

[0077] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen dazu eingesetzt werden, den Sonnenschutzfaktor von textilen Materialien zu erhöhen.

[0078] Zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors der textilen Materialien kann das textile Material direkt mit dem erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen behandelt werden, oder aber der Effekt wird erzielt im Rahmen der normalen Haushaltswäsche, wenn das zum Einsatz kommende Waschmittel die erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation enthält.

[0079] Insbesondere betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen festen 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 von Papier in der Leim- bzw. Filmpresse.

[0080] Die Verwendung für die optische Aufhellung von Papier ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation entweder selbst oder gegebenenfalls nach Mischen und Lösen mit Wasser in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leimpressenflotte eingebracht wird.

[0081] Bei der Anwendung in der Papiermasse kann der Lösevorgang in bzw. während der Zuführung in die Zellstoffmischung und/oder in der Zellstoffmischung selber erfolgen, wobei gewährleistet sein sollte, dass der Lösevorgang vor der Papierblattbildung vollständig abgeschlossen ist.

[0082] Besonders bevorzugt ist die Verwendung in der Massefärbung oder dem Oberflächenstrich, die vorzugsweise dadurch gekennzeichnet ist, dass die feste Aufhellerpräparation kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, mit einer Konzentration von 0,01 bis 40 Gew.-%, bez. auf die Komponente a), insbesondere 1 bis 25 Gew.-% bei einer Temperatur von 10 bis 75°C, insbesondere 15 bis 55°C, und einem pH von 6,0 bis 12, insbesondere 6,5 bis 11, ganz besonders 6,5 bis 9,5, vorzugsweise vollständig gelöst wird und in eine wässrige Zellstoffmischung, Papierstreichmasse oder Leimpressenflotte eingebracht wird.

[0083] Bei der Massefärbung kann eine konzentrierte oder verdünnte Lösung der festen Aufhellerpräparation der Papiermasse in jeder Stufe des Papierherstellungsprozesses vor der Blattbildung zugegeben werde.

[0084] Unter kontinuierlich sei verstanden, dass die feste Aufhellerpräparation in der gewünschten Konzentration, bezogen auf den Stoffstrom der Papiermasse, fortlaufend der Papiermasse zudosiert wird; dies geschieht vorteilhafterweise, in dem sowohl die feste Aufhellerpräparation als auch Wasser in einem bestimmten Verhältnis zur Aufhellerpräparation, beispielsweise in einem Rührwerksbehälter oder in einer Rohrleitung, kontinuierlich zusammengeführt werden, dabei der optische Aufheller suspendiert und vorzugsweise gelöst wird und die erhaltene i.A. konzentrierte Lösung dem Stoffstrom oder dem Verdünnungswasser im gewünschten Verhältnis zudosiert wird.

[0085] Die Erfindung betrifft weiterhin Streichmassen zum optischen Aufhellen von Papier enthaltend die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen.

[0086] Die bevorzugten Streichmassen enthalten beispielsweise als Bindemittel u.a. Kunststoffdispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Butadien-Styrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Acrylsäureestern, Ethylen-Vinylchlorid oder EthylenVinylacetat 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.

[0087] Zum Pigmentieren der Streichmassen dienen üblicherweise Aluminiumsilikate, wie China-Clay und Kaolin, ferner Bariumsulfat, Satinweiß, Titandioxid oder natürliches bzw. gefälltes Calciumcarbonat.

[0088] Die erfindungsgemäßen 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 einzusetzenden erfindungsgemäßen festen 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.

[0089] Die erfindungsgemäßen Streichmassen können 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, Alginsäure, Alginate, Polyethylenoxid oder Polyethylenoxidalkylether, Mischpolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Kondensationsprodukte vom Formaldehyd mit Harnstoff oder Melamin, Polyphosphate oder polyacrylsaure Salze.

[0090] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen werden entweder in die fertige Streichmasse oder in eine der Komponenten der Streichmasse eingearbeitet. Die festen Präparationen können dabei direkt zugegeben oder ebenfalls in Form von wässrigen Lösungen zugesetzt werden. Wässrige Lösungen werden gegebenenfalls kontinuierlich hergestellt und in den Prozess des sogenanntenZwischenschrittes kontinuierlich eingebracht.

[0091] Die die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen erhaltenden Streichmassen können 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.

[0092] Die erfindungsgemäßen Streichmassen können 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.

[0093] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen zeichnen sich weiterhin die erhaltenen Beschichtungen durch eine optimale Verteilung der optischen Aufheller über die gesamte Oberfläche und eine dadurch bedingte Steigerung des Weißgrades sowie eine hohe Lichtechtheit aus.

[0094] Die erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen können für die Oberflächenanwendung in den üblichen Flotten für die Leim- bzw. Filmpresse verwendet werden, dabei portionsweise oder kontinuierlich in Form der festen Präparationen selber oder daraus hergestellten Lösungen zugegeben werden.

[0095] Die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. Als feste Präparationen sind sie sehr gut lagerfähig und in beliebigen Verhältnissen dosierbar. Im Vergleich zum Stand der Technik (z.B. DE-A- 3523207) sind sie hervorragend rieselfähig und dosierbar, lassen sich leicht und klumpenfrei in Wasser einbringen und weisen eine verbesserte Löslichkeit und höhere Lösegeschwindigkeit sowohl in kaltem (10°C) wie auch heißem Wasser (bis 80°C) auf. Dabei bilden sie auch in Konzentrationen bis zu 30 Gew.-% (bei RT) bzw. bis zu 75 Gew.-% (bei 80°C) kristallfreie klare Lösungen, die über einen für die Verwendung ausreichend langen Zeitraum (i.A. >1 h) stabil gegen kristallinen Ausflockung bzw. Sedimentation von Hydratkristallen sind.

Beispiel 1

[0096] In einem Reaktor A wurden 700 ml Wasser und 10 g Kochsalz eingetragen und 10min 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.

[0097] 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. 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. 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.

[0098] Man wechselte die Titratorvorlage. Die Titratorvorlage enthielt 250 g 10 %-ige Natronlauge.

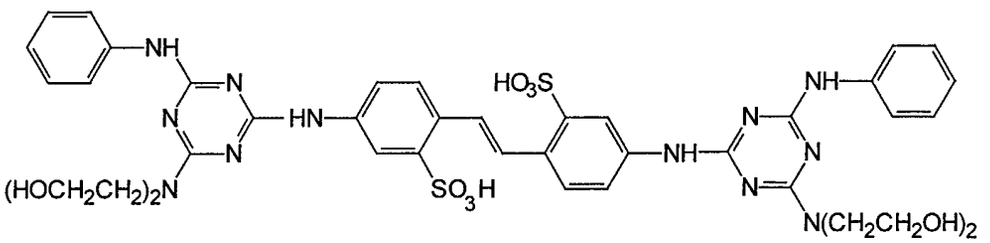
[0099] Anschließend stellte man den pH-Wert mit 7 g 10 %-iger Natronlauge auf 6,8 ein. Anschließend ließ man 49,5 g Anilin (0,53 mol) innerhalb von 30 Minuten einlaufen, wobei man die Temperatur im Reaktor auf 25°C ansteigen ließ. Man rührte 1,5 Stunden bei 25°C nach. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden über den Titrator 215 g 10 %-ige Natronlauge (0,54 mol) eindosiert. Die Aufnahme betrug am Ende der Nachrührzeit weniger als 2 ml in 10 Minuten.

[0100] 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. 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 bis 100°C erhitzt. Der Verbrauch an 10 %-iger Natronlauge betrug 180 g (0,45 mol). 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 bis 55°C abfallen.

[0101] Das Produkt wurde abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuum erhielt man 245g Produkt mit einer spezifischen Extinktion von 600 bei 350 nm.

Das Produkt entsprach der Verbindung der Formel

[0102]



[0103] 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 8,5 bis 9,0 eingestellt.

[0104] Man filtrierte bei 80 bis 90°C über ein Tiefenfilter und erhielt 890 g einer klaren Lösung mit einem E1/1-Wert von 165 (gemessen bei 350 nm Wellenlänge).

[0105] Diese etwa 80 bis 85°C heiße Lösung wurde an einem Labor-Zweistoffdüsentrockner mit einer Lufteintrittstemperatur von 220°C und einer Luftaustrittstemperatur von 91°C getrocknet. 120 g des so erhaltenen Pulvers wurden in einem Labormischer mit 1,2g Hexylenglykol (Komp. b1) homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 25 µm, einem Staub-Filterwert von 4, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 565 sowie einer Restfeuchte von 5,4 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C nur geringe Verklumpung. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 20 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen.

[0106] Das unbehandelte sprühgetrocknete Pulver hatte einen Staubwert von 1 und zeigte bei Eintrag in Wasser erhebliche Verklumpung und eine erheblich längere Lösezeit trotz intensiverer Rührleistung.

[0107] In Fig. 1 ist das Roentgenbeugungsspektrum der festen Aufhellerpräpartion abgebildet (Reflexions-Diffraktometer D5000, Siemens AG, mit automatischer Aperturblende). Die Präparation zeigte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph.

Beispiel 2

[0108] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden etwa 300 kg einer klaren Lösung des gleichen Aufhellers hergestellt und im Anschluß an die Tiefenfiltration bei einer Temperatur von 90°C 0,5 Gew.-% Baykanol®SL (Bayer AG, Formaldehyd-Kondensationsprodukt der Komp. d) auf Basis von sulfonierten Ditolylether) bezogen auf den Aufhellerwirkstoff unter Rühren zugesetzt und vollständig gelöst.

[0109] Diese etwa 90°C heiße Lösung wurde an einem Einstoffdüsen-Zerstäubungstrockner mit einer Lufteintrittstemperatur von 210°C und einer Luftaustrittstemperatur von 78°C getrocknet. Eingesetzt wurde dabei eine Drallkammerdüse Typ SD mit 0,56 Zoll Bohrung der Fa. Delavan, der Zerstäubungsdruck betrug 21 bar und der Düsendurchsatz etwa 105 l/h.

[0110] 5 kg des so erhaltenen Microgranulates wurden in einem Mischer (Fa. Lödige, 201 Fassungsvermögen) mit 0,5 Gew.-% Hexylenglykol (Komp. b1) bezogen auf Microgranulat homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 98 µm, einem Staub-Filterwert von 5, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 572 sowie einer Restfeuchte von 5,0 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation hatte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph; sie zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C noch einen Filterwert von 5 bzw. 4, und nur geringe Verklumpung. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur und in heißem Wasser (80°C) sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 20 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen. Eine 10 %-ige Lösung hatte einen pH von 8,4 und war über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden stabil.

[0111] Das unbehandelte sprühgetrocknete Microgranulat hatte einen Staubwert von 1 und zeigte bei Eintrag in Wasser (RT) erhebliche Verklumpung und eine erheblich längere Lösezeit trotz intensiverer Rührleistung.

[0112] Eine gemäß Beispiel 1, DE 3523 207, hergestellte Aufhellerpräparation basierend auf dem gleichen unbehandelten sprühgetrocknete Microgranulat hatte zwar einen Staubwert von 5, zeigte aber bei Eintrag in Wasser (RT) noch stärkere Verklumpung und eine erheblich längere Lösezeit als das unbehandelte Produkt.

[0113] Die erfindungsgemäße feste Präparation war daher hervorragend geeignet für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Zubereitung von wässrigen Färbebädern zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere Papier in der Masse und in der Oberfläche, Cellulose- bzw. sauer modifizierte Acrylfasern sowie zum Aufhellen von Waschmitteln.

Beispiel 3

[0114] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden etwa 300 kg einer klaren Lösung des gleichen Aufhellers hergestellt und im Anschluss an die Tiefenfiltration bei einer Temperatur von 90°C mit

[0115] 1,9 Gew.-%, bezogen auf den Aufhellerwirkstoff, einer 28 %-igen wässrigen Lösung eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Naphthalinsulfonsäure, das mittels einer Querstrom-Ultrafiltrationfiltration wie in Beispiel 5, EP-A-1 049 745 beschrieben entsalzt und restmonomerenarm eingestellt wurde, eingetragen und vollständig gelöst.

[0116] Diese etwa 90°C heiße Lösung wurde an einem Einstoffdüsen-Zerstäubungstrockner mit einer Lufteintrittstemperatur von 210°C und einer Luftaustrittstemperatur von 78°C wie in Beispiel 2 getrocknet. 5 kg des so erhaltenen Microgranulates wurden in einem Mischer (Fa. Lödige, 201 Fassungsvermögen) mit 0,5 Gew.-% Hexylenglykol (Komp. b1) bezogen auf Microgranulat homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 95 µm, einem Staub-Filterwert von 5, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 565 sowie einer Restfeuchte von 6,5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation hatte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph; sie zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C noch einen Filterwert von 5 bzw. 4, und nur geringe, leicht auflösbare Verklumpung. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur und in heißem Wasser (80°C) sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 20 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen. Eine 10 %-ige Lösung hatte einen pH von 8,7 und war über einen Zeitraum von mehr als 6 Stunden stabil.

[0117] Die erfindungsgemäße feste Präparation war daher hervorragend geeignet für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Zubereitung von wässrigen Färbebädern zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Papier in der Masse und in der Oberfläche, Cellulose- bzw. sauer modifizierte Acrylfasern sowie zum Aufhellen von Waschmitteln.

Beispiel 4

[0118] 5 kg eines nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 erhaltenen Microgranulates wurden in einem Mischer (Fa. Lödige, 201 Fassungsvermögen) mit 1,0 Gew.-% Polyethylenglykoldimethylether (Komp. b1) bezogen auf Microgranulat homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 102 µm, einem Staub-Filterwert von 5, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 558 sowie einer Restfeuchte von 5,2 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation hatte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph; sie zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C noch einen Filterwert von 5 und keine nennenswerte Verklumpung. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur und in heißem Wasser (80°C) sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 20 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen. Eine 10 %-ige Lösung hatte einen pH von 8,5 und war über einen Zeitraum von mehr als 6 Stunden stabil.

[0119] Die erfindungsgemäße feste Präparation war daher hervorragend geeignet für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Zubereitung von wässrigen Färbebädern zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Papier in der Masse und in der Oberfläche, Cellulose- bzw. sauer modifizierte Acrylfasern sowie zum Aufhellen von Waschmitteln.

Beispiel 5

[0120] 5 kg eines nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 erhaltenen Microgranulates wurden in einem Mischer (Fa. Lödige, 201 Fassungsvermögen) mit 1,0 Gew.-% Polyethylenglykoldimethylether (Molgewicht 270 bis 280 g/mol, Komp. b1) bezogen auf Microgranulat homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 107 µm, einem Staub-Filterwert von 5, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 560 sowie einer Restfeuchte von 4,7 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation hatte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph; sie zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C noch einen Filterwert von 5 und keine nennenswerte Verklumpung. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur und in heißem Wasser (80°C) sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 20 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen. Eine 10 %-ige Lösung hatte einen pH von 8,4 und war über einen Zeitraum von mehr als 6 Stunden stabil.

[0121] Die erfindungsgemäße feste Präparation war daher hervorragend geeignet für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Zubereitung von wässrigen Färbebädern zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Papier in der Masse und in der Oberfläche, Cellulose- bzw. sauer modifizierte Acrylfasern sowie zum Aufhellen von Waschmitteln.

Beispiel 6

[0122] 5 kg eines nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 2 erhaltenen Microgranulates wurden in einem Mischer (Fa. Lödige, 201 Fassungsvermögen) mit 0,7 Gew.-% eines Reaktionsproduktes aus Nonyldecylalkohol mit 5 Mol-Einheiten Ethylenoxid und anschließend 5 Mol-Einheiten Propylenoxid (Diadavin® NW 400%, Bayer AG, Komp. b1) bezogen auf Microgranulat homogen vermischt. Man erhielt eine staubarme erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparation mit einer mittleren volumetrischen Partikelgröße von 94 µm, einem Staub-Filterwert von 5, und einer spezifischen Extinktion (E1/1) von 570 sowie einer Restfeuchte von 4,3 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation. Diese feste Präparation hatte keine kristallinen Anteile des Aufhellers und war roentgenamorph; sie zeigte nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei RT und 40°C noch einen Filterwert von 5 bzw. 4 und nur sehr geringe Verklumpung, die sich leicht auflösen ließ. Insbesondere ließ sie sich unter mäßigem Rühren in Wasser bei Raumtemperatur und in heißem Wasser (80°C) sehr leicht benetzen und verteilen, war in Konzentrationen bis über 15 Gew.-% sehr gut löslich und bildete klare Lösungen. Eine 10 %-ige Lösung hatte einen pH von 8,6 und war über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden stabil.

[0123] Die erfindungsgemäße feste Präparation war daher hervorragend geeignet für die kontinuierliche oder diskontinuierliche Zubereitung von wässrigen Färbebädern zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Papier in der Masse und in der Oberfläche, Cellulose- bzw. sauer modifizierte Acrylfasern sowie zum Aufhellen von Waschmitteln.

Beispiel 7

[0124] Man verfuhr wie in Beispiel 6 dargestellt, jedoch unter Einsatz von 0,7 Gew.-% des Natriumsalzes eines Gemisches verschiedener Alkansulfonate mit einer mittleren Kettenlänge von C_{13} (Mersolat® W40, Bayer AG), und erhielt ebenfalls staubarme und sehr gut lösliche erfindungsgemäße feste Aufhellerpräparationen, die sich sehr gut für die Aufhellung von Cellulose- bzw. sauer modifizierten Acrylfasern sowie insbesondere zum Aufhellen von Wasch-

mitteln eigneten.

Beispiel 8 erfindungsgemäße Verwendung in der Papiermassefärbung

[0125] In einem Laborblattbildner wurden 200 ml einer 2,5 %-igen wässrigen Zellstoffmischung, enthaltend 30 Teile nordischen Langfasersulfatzellstoff und 70 Teile nordischen Kurzfasersulfatzellstoff vorgelegt und mit 800 ml deionisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden jeweils 0,15 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Zellstoffmischung der erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen der Beispiele 2-5 unter Rühren eingebracht und nach 10 Minuten Rühren das Handblatt auf dem Sieb geformt; die erhaltenen Blätter wurden anschließend auf einem Trocknungszylinder bei einer Temperatur von 95°C vorsichtig getrocknet und für einen Zeitraum von 12 Stunden bei 23°C und 50% relative Luftfeuchtigkeit konditioniert.

[0126] Diese handgemachten Papierblätter zeigten einen hohen Weißaspekt und ausgezeichnete Egalität.

Beispiel 9 erfindungsgemäße Verwendung im Papierstrich

[0127] Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m^2) wurden auf einem Laborrakelgerät (Firma Erichsen, K-Control-Coater, Modell K 202) mit Streichfarben folgender Zusammensetzung bestrichen:

60 Teile Calciumcarbonat
40 Teile Kaolin
10 Teile SBR-Latex
1 Teil Polyvinylalkohol
0,25 Teile Polyacrylsäure

[0128] Der pH-Wert der Streichfarbe wurde mit verdünnter Natronlauge auf 8 bis 8,5 eingestellt und der Feststoffgehalt der Streichfarbe durch Zusatz von Wasser auf 60 bis 65% eingestellt. Die Streichfarbe wurde in 3 Teile geteilt und in je einem Teil der Streichfarbe wurden die in Beispiel 2 bis 5 beschriebenen erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen in einer Menge von jeweils 3 g bezogen auf 1 kg Streichfarbe homogen eingebracht und über einen Zeitraum von 10 min. gemischt.

[0129] 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 4 Fällen Papiere mit einem sehr guten Weißgrad und Egalität.

Beispiel 10 erfindungsgemäße Anwendung in der Papier-Leimpresse

[0130] Aufheller- und holzfreie DIN A4 Rohpapiere (Flächengewicht 80 g/m^2) wurden auf einer Laborleimpresse (Firma Werner Matthis AG, TYP-Nr. HF 18374) mit wässrigen Flotten benetzt enthaltend jeweils

50 g/l Stärke und
0,5 g/l festen Aufhellerpräparationen gemäß den Beispielen 2 bis 5.

[0131] Der pH-Wert der Flotten betrug etwa 7. Die Nassaufnahme betrug dabei ca. 50 bis 60 %.

[0132] 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 Fällen Papiere mit einem sehr guten Weißgrad.

Beispiel 11 erfindungsgemäßes kontinuierliches Verfahren zum kontinuierlichen Lösen und zur Verwendung in der Papier-Massefärbung

[0133] Die in Beispiel 2 beschriebene feste Aufhellerpräparation wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde (stationärer Betrieb) kontinuierlich mittels einer Dosierschnecke in einer Menge von 120 kg/h (Mittelwert über 10 min. Austragszeit bei fester Schneckendrehzahl) mittels eines Überfalldispersers zusammen mit 880 l/h Wasser (RT) in einen 500 l fassenden Rührbehälter mit Propellerrührer von oben eingeleitet und gleichzeitig 1000 kg/h der erhaltenen Mischung bodenseitig mittels einer Rotor-Stator-Pumpe entnommen. Die Rührerdrehzahl war dabei schaumarm eingestellt, sodass ein Aufschwimmen von Teilchen der festen Aufhellerpräparation vermieden wurde. Im stationären Zustand betrug die Behälterfüllung etwa 300 l, die mittlere Verweilzeit der Mischung im Rührbehälter 0,3 Stunden. Proben, die in Abständen von 5 min. hinter der Austragspumpe entnommen wurden, enthielten die gewünschte klare Lösung der festen Aufhellerpräparation, es wurden keine nicht gelösten Präparationsteilchen festgestellt. Die E1/1 Werte der Pro-

ben der Lösung lagen im Bereich von 66 +/- 2, die Stabilität der Lösung gegen Ausfällung betrug mehr als 6 Stunden. Die so erhaltene konzentrierte Lösung war daher hervorragend geeignet, um in den Stoffstrom einer Papiermaschine fortlaufend in gewünschtem Verhältnis (gewünschte Konzentration des Aufhellerwirkstoffes) dosiert zu werden.

[0134] Mit dem beschriebenen Verfahren war es außerdem möglich, ausreichend stabile, klare Lösungen bis zu einer Konzentration von mehr als 22 Gew.-% einzustellen.

[0135] Mit dem gleichen Verfahren konnten ebenso die festen Auhellerpräparationen gemäß den Beispielen 3 bis 5 mit vergleichbar gutem Ergebnis kontinuierlich gelöst werden.

Beispiel 12 (Anwendung auf Baumwolle, Klotz-Trocknungsverfahren)

[0136] Abgekochte und gebleichte Baumwollwebware wurde auf dem Labor-Foulard mit verschiedenen wässrigen Flotten geklotzt, die jeweils

14 g/l Aufhellerwirkstoff aus den Beispielen 2-6
3 g/l Natriumsulfat enthielten.

[0137] Die Zugabe des Aufhellerwirkstoffes erfolgte unter Rühren durch Eintrag der entsprechenden Menge an erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparationen aus den Beispielen 2-6 und anschließender Zugabe von Natriumsulfat.

[0138] 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 13 (Anwendung auf Baumwolle, Trockenvernetzung)

[0139] Abgekochte und gebleichte Baumwollpopeline wurde auf dem Labor-Foulard mit verschiedenen, auf den festen Präparationen der Beispiele 2-6 basierenden wässrigen Flotten folgender Zusammensetzung imprägniert:

14 g/l Aufhellerwirkstoff aus Beispiel 2 bis 6 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).

[0140] Die Zugabe des Aufhellerwirkstoffes erfolgte unter Rühren durch Eintrag der entsprechenden Menge an erfindungsgemäßen festen Aufhellerpräparation aus den Beispielen 2 bis 6.

[0141] 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.

[0142] Durch diese Behandlung wurde jeweils auf der Ware ein sehr guter Aufhelleffekt erzielt.

Patentansprüche

1. Feste, partikuläre Aufhellerpräparationen enthaltend

a) 81 bis 99,45 Gew.-% wenigstens eines Aufhellerwirkstoffes,
b) 0,05 bis 9 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation, wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe

b1) der Glykole und/oder Polyglykole mit einem Siedepunkt oberhalb von 150°C, insbesondere Di- u/o Tripropylenglykol, Alkandiole mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder Polyglykole oder Diole mit endständigen von Wasserstoff verschiedenen Gruppen, vorzugsweise Methoxygruppen,
b2) der oberflächenaktiven Verbindungen mit einem HLB-Wert von weniger als 12, insbesondere weniger als 10, und/oder
b3) der Alkylsulfonate mit einer mittleren Kohlenwasserstoffkettenlänge von C_{13} bis C_{15}, vorzugsweise deren Natriumsalze und

c) 0,5 bis 18,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 16 Gew.-% Restfeuchte,
dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Komponenten a), b) und c) >85 Gew.-%, bevorzugt >90 Gew.-% und insbesondere >95 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation beträgt.

2. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komp. b1) Tripropylenglykol und/oder mindestens ein Alkandiol mit 4 bis 8 C-Atomen.

3. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 bis 2, enthaltend als Komp. b1) Tripropylenglykol, Hexylenglykol, Neopentenglykol und/oder 1,3-Butylenglykol, insbesondere Hexylenglykol und/oder Neopentylglykol.

4. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komp. b1) Polyethylenglykolmethylether und/oder -dimethylether vorzugsweise mit einem Molgewicht von <1000 g/mol, vorzugsweise <500 g/mol.

5. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komp. b2) ein nichtionogenes oberflächenaktives Mittel mit einem HLB-Wert von weniger als 12, insbesondere weniger als 10 ausgewählt aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z.B. um Alkylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid u/o Propylenoxid mit:

i) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis **25** C-Atomen oder

j) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder

k) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder

l) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis **22** C-Atomen oder

m) hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren, oder

n) aus natürliche oder modifizierte, gegebenenfalls hydrierte Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Struktureinheiten verknüpft sind.

6. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 und 5, enthaltend als Komp. b2) ein nichtionogenes oberflächenaktives Mittel auf Basis der Verbindungen i) bis l), die durch gemischte und/oder blockweise Umsetzung mit Ethylenund Propylenoxid erhalten werden, insbesondere einen abschließenden (Poly)Propylenoxidblock mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Mol-Einheiten Propylenoxid enthalten.

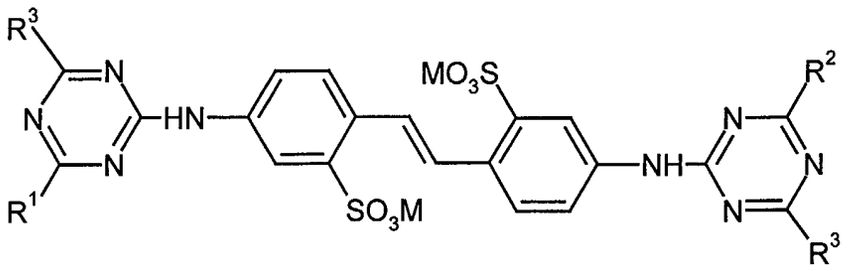
7. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komp. b3) ein Alkylsulfonat und/oder Gemische von Alkylsulfonaten der allgemeinen Formel

$$Z\text{-}\ SO_2\text{-}OH$$

mit Z = Alkan, Cycloalkan, Alken, insbesondere Paraffin,
sowie deren Salze, insbesondere Natriumsalze.

8. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserlösliche optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltigen Stilbenverbindungen.

9. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der Distilbene oder der Triazinylflavonate der allgemeinen Formel (I)



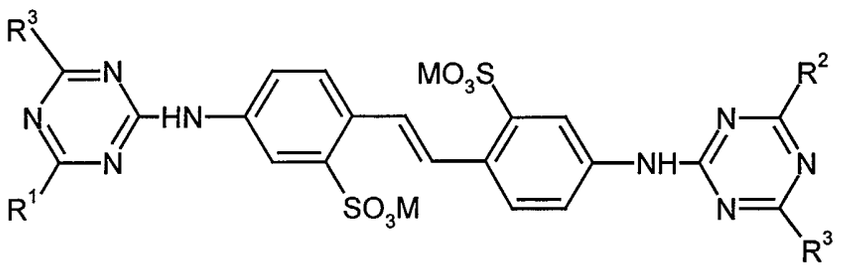
(I),

worin

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

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

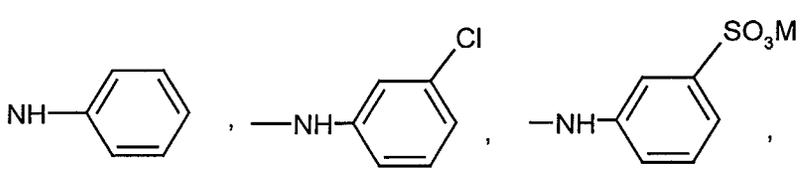
10. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller der Komponente a) ausgewählt wird aus der Gruppe der Triazinylflavonate der Formel (I)

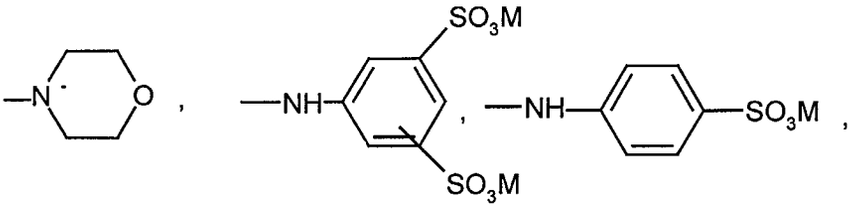


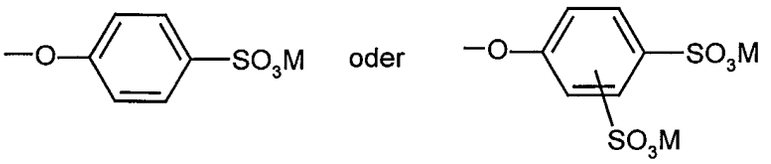
(I),

worin

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





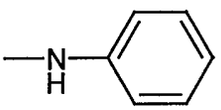


und M der Rest eines Alkali-, Ammonium- oder Aminsalzes bedeutet.

11. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass**

R^1 und R^2 für $-N(CH_2-CH_2-OH)_2$,

R^3 für



und

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

12. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufhellerprärationen Pulver sind und eine mittlere massenbezogene Partikelgröße von mehr als 5 µm, insbesondere mehr als 15 µm besitzen.

13. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufhellerprärationen Granulate oder Microgranulate sind mit einer mittleren massenbezogenen Partikelgröße von mehr als 15 µm, insbesondere mehr als 40 µm.

14. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie frei sind von kristallinen Aufhellerteilchen, insbesondere deren Hydratformen.

15. Feste Aufhellerpräparationen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich enthalten d) 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die feste Präparation wenigstens eines Kondensationsproduktes auf Basis von

A) sulfonierten Aromaten,
B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
C) einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten.

16. Feste Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 15 enthaltend als Komp. d) ein Kondensationsprodukt auf Basis

von

A) Ditolylethersulfonsäure und
B) Formaldehyd und/oder

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

17. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 in wässrigen Medien zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere Fasermaterialien sowie von Waschmitteln und Sonnenschutzmitteln.

18. Verwendung fester Aufhellerpräparationen gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse.

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

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

21. Verwendung gemäß Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier in der Masse, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Lösung in Wasser und die Zugabe (Dosierung) zur Papiermasse kontinuierlich erfolgt.

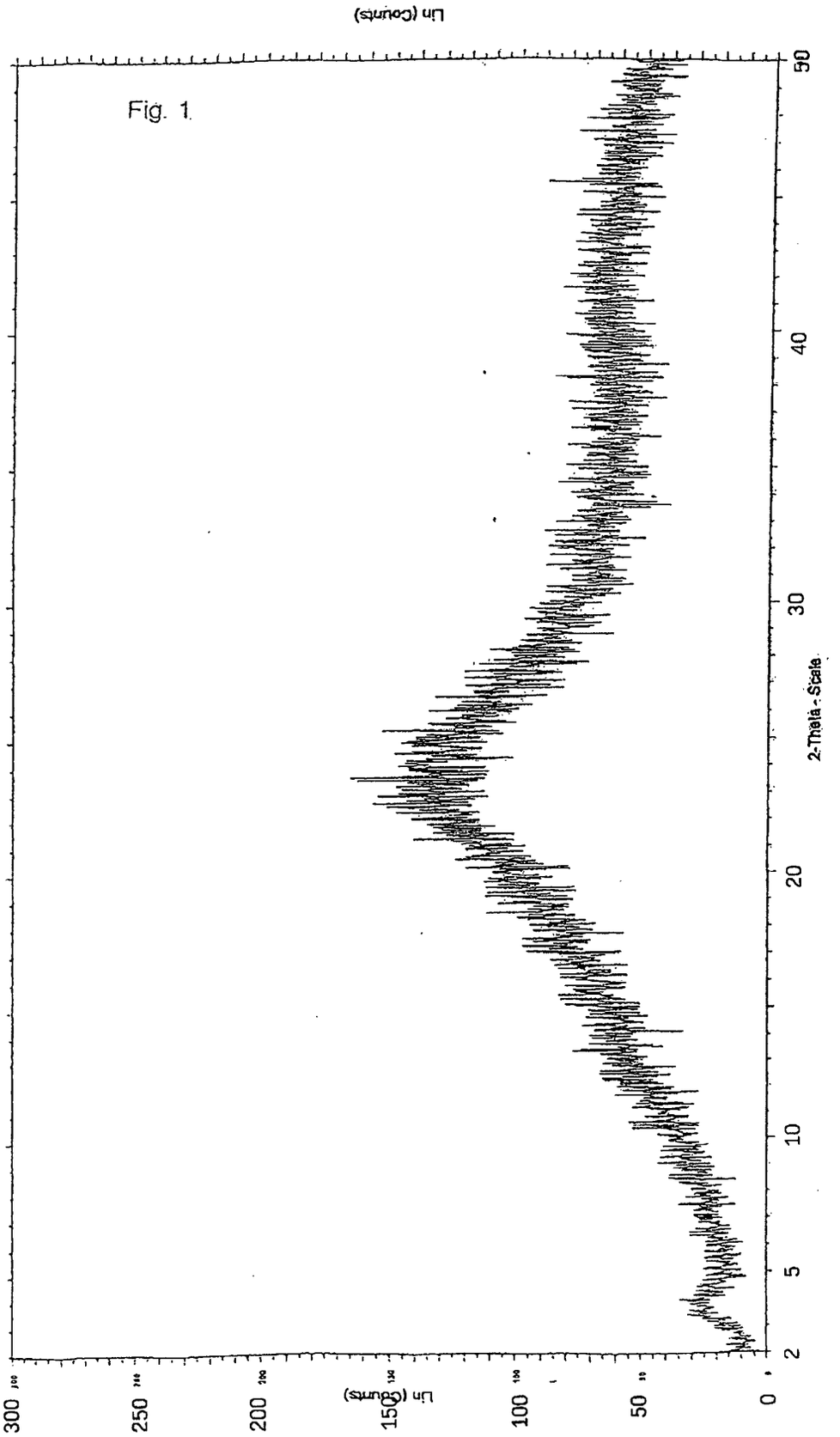


Fig. 1

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 1715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	EP 0 385 374 A (CIBA GEIGY AG) 5. September 1990 (1990-09-05) Ansprüche ---	1-21	C09B67/00
A,D	EP 0 835 906 A (CIBA GEIGY AG) 15. April 1998 (1998-04-15) * Anspruch 1 * ---	1-21	
A,D	DE 35 23 207 A (BAYER AG) 2. Januar 1987 (1987-01-02) * Anspruch 1 * ---	1-21	
A,D	DE 27 15 864 A (CIBA GEIGY AG) 27. Oktober 1977 (1977-10-27) Seite 11 ff -----	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
MÜNCHEN	16. Juni 2003	Wolf, C

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 : nichtschriftliche 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 1715

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.

16-06-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0385374 A	05-09-1990	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
		US 5076968 A	31-12-1991
EP 0835906 A	15-04-1998	AU 734192 B2	07-06-2001
		AU 4095797 A	23-04-1998
		BR 9704998 A	10-11-1998
		CA 2217911 A1	10-04-1998
		CN 1180719 A ,B	06-05-1998
		EP 0835906 A2	15-04-1998
		JP 11043621 A	16-02-1999
		US 5976410 A	02-11-1999
		ZA 9709051 A	14-04-1998
DE 3523207 A	02-01-1987	DE 3523207 A1	02-01-1987
DE 2715864 A	27-10-1977	DE 2715864 A1	27-10-1977
		FR 2348317 A1	10-11-1977

EPO FORM P0461

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