



(11) **EP 1 624 105 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **25.03.2009 Patentblatt 2009/13** (51) Int Cl.: **D21H 21/30 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05016038.1**

(22) Anmeldetag: **23.07.2005**

(54) **Alkanolammoniumhaltige Triazinylflavonataufheller**

Alkanol-ammonia containing triazinylflavonate brightener

Agent blanchissant à base de dérivés flavonates triazinylés contenant des ammoniums-alkanols

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **06.08.2004 DE 102004038578**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.02.2006 Patentblatt 2006/06

(73) Patentinhaber: **Kemira Oyj**
00180 Helsinki (FI)

(72) Erfinder:
• **Giesecke, Heinz, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
• **Hunke, Bernhard**
53783 Eitorf (DE)

(74) Vertreter: **Bublak, Wolfgang et al**
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler,
Galileiplatz 1
81679 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 355 004 **WO-A-00/46336**
WO-A-02/097193 **GB-A- 896 533**
GB-A- 1 211 812

EP 1 624 105 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufhellen von Papier in der Leimpresse, Aufhellerpräparationen sowie Leimpresenflotten.

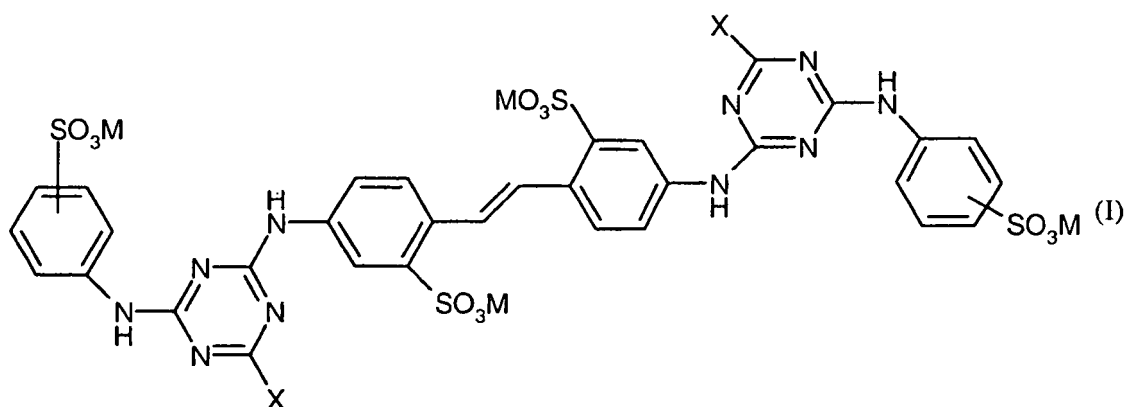
[0002] Bei der Herstellung von Papier wird zur Erzielung von guter Beschreibbarkeit und Festigkeit in der Regel ein Leimungsschritt durchgeführt, der einerseits vor der Blattbildung in der Papiermasse erfolgen kann (Masseleimung), andererseits nach der Blattbildung in der Leimpresse. Auch eine Kombination dieser beiden Verfahren ist möglich. In einer oder beiden Herstellungsstufen des Papiers wird üblicherweise auch eine Aufhellung der Papiermasse bzw. des Papierblatts durch optische Aufheller vorgenommen, wobei in der Regel bei der Masseanwendung das Leimungsmittel und der Aufheller der Papiermasse getrennt zugeführt werden, während bei Oberflächenleimung der Aufheller in die Leimpresenflotte eingearbeitet und mit dieser zusammen auf das Papierblatt aufgebracht wird.

[0003] Die Kombination von Oberflächenleimung und Aufhellung von Papieren ist bei der papiererzeugenden Industrie weit verbreitet. Besonders im Papiersegment Printing&Writing (Copy, Ink Jet, Offset etc.) findet diese Methode breite Anwendung. Neben der effizienteren Aufhellung ist auch eine schnellere Korrektur (Online-Messung) der zu erzielenden Weißgrade möglich. Des Weiteren wird mit der Oberflächenapplikation die Nasspartie von zusätzlichen anionischen Frachten (Weißtöner) verschont.

[0004] In GB-A-896 533 werden bereits Triazinylflavonataufheller als K oder Na-Salze als optische Aufheller im Leimpresenverfahren zum Aufhellen von Papier beschrieben. Diese haben aber noch einige anwendungstechnische Nachteile, insbesondere im Weißgrad.

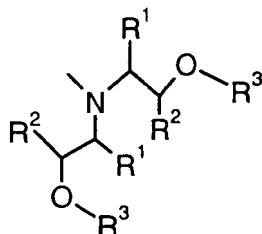
[0005] Es besteht ein fortgesetzter Trend zu oberflächengeleimten Papieren mit hohen Weißgraden und daher der Wunsch nach möglichst effektiven optischen Aufhellern als Leimpresenflottenbestandteil, insbesondere solchen Aufhellern, die die Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen.

[0006] Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Aufhellen von Papier in der Leimpresse, dadurch gekennzeichnet, dass eine Leimpresenflotte enthaltend einen Aufheller der Formel I ,



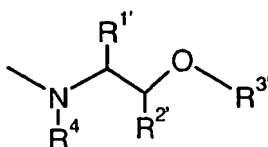
worin

X unabhängig voneinander einen Rest der Formel



oder

EP 1 624 105 B1



bedeutet und

10 R¹ für C₁-C₆-Alkyl und

R² für H, oder

15 R¹ für H und

R² für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

R³ für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ steht,

20 R^{1'} für C₁-C₆-Alkyl und

R^{2'} für H, oder

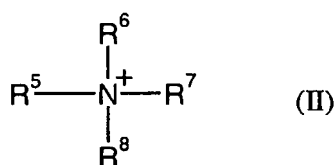
25 R^{1'} für H und

R^{2'} für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

R^{3'} für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ sowie

30 R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht und

M H, ein Äquivalent eines anorganischen Kations, insbesondere Li, Na, K, Ca, Mg oder Ammonium, oder ein substituiertes Ammonium der Formel II



bedeutet, wobei

45 R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen ggf. weiter substituierten C₂-C₄-Hydroxyalkylrest bedeuten, und R⁸ einen ggf. weiter substituierten C₂-C₄-Hydroxyalkylrest bedeutet,

wobei wenigstens 10 mol-% aller Kationen M der Formel II entsprechen beim Leimungsschritt verwendet wird.

50 **[0007]** Bevorzugt besitzen wenigstens 20 mol-%, insbesondere mehr als 50 mol-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 80 mol-% aller Kationen M die Bedeutung der Formel II.

[0008] Ganz besonders bevorzugt ist es, Aufheller zu verwenden, die zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 75 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-% aus einem Aufheller der Formel I bestehen.

[0009] Bevorzugte optische Aufheller entsprechen der Formel (I) mit

55 R¹ = H,

R² = lineares C₁-C₆-Alkyl sowie

$R^3 = H$;

weiterhin der Formel (I) mit

5 $R^1 = H$,

$R^2 =$ lineares C_1 - C_6 -Alkyl sowie

10 $R^3 = H$ und $R^4 = H$ oder Methyl,

in denen M jeweils eine Mischung von Kationen enthaltend Alkanolammoniumionen der Formel II, wobei die Reste R^5 für H; R^6 für H oder C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl und R^7 und R^8 für C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen und Na- oder K-Ionen bedeutet.

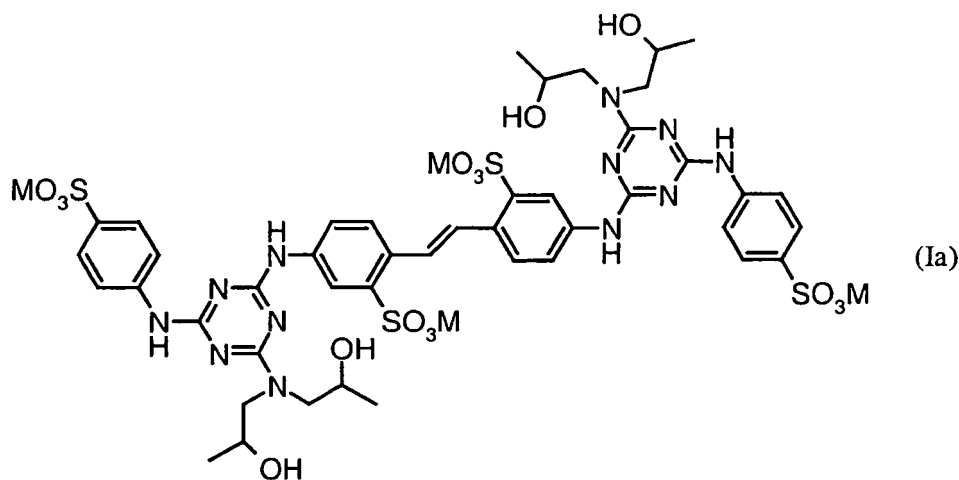
[0010] Besonders bevorzugt ist der Aufheller der Formel (Ia)

15

20

25

30

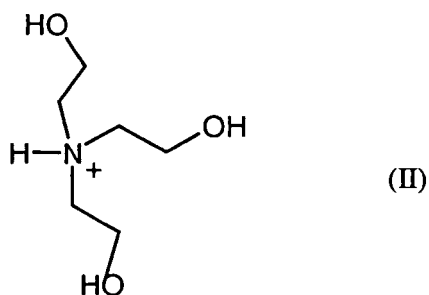


worin

35 M eine Mischung enthaltend das Kation der Formel II

40

45



50 und Na^+ oder K^+ bedeutet.

[0011] Die besondere Eignung der alkanolammoniumhaltigen Aufheller der Formel I für die erfindungsgemäße Verwendung bedeutet, dass für den Fall, dass mindestens einer der Reste R^5 - R^7 Wasserstoff ist, der pH-Wert in der Leimpresenflotte vorzugsweise so eingestellt wird, dass eine für die vorliegende Menge an Aufhelleranionen optimale Mindestmenge an protoniertem Alkanolamin zur Verfügung steht. Dies ist im Allgemeinen im Bereich von $pH \leq 7,5$ der Fall; vorzugsweise wird im Anwendungsmedium ein pH-Wert eingestellt, bei dem möglichst alles vorliegende Alkanolamin protoniert ist, d.h. ein pH-Bereich von 4-7.

55

[0012] Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Aufheller der Formel (I) kann zusätzlich überschüssiges Alkanolamin bzw. Alkanolammonium in Form der freien Basen bzw. entsprechender Salze mit anderen, anorganischen oder

organischen, Anionen in der Leimpresenflotte anwesend sein.

[0013] Unter Leimpresse wird im Rahmen dieser Erfindung ein Oberflächenauftragungsaggregat vorzugsweise der Papiermaschine verstanden, in dem das gebildete Celluloseblatt mit einer wässrigen Flotte, enthaltend wenigstens ein Oberflächenleimungsmittel, insbesondere Stärke, beispielsweise native, derivatisierte oder abgebaute, vorzugsweise oxidativ abgebaute Stärke, der sogenannten Leimpresenflotte in Kontakt gebracht wird, und in dem der Anteil der Flotte, der von dem Blatt aufgenommen werden soll (Flottenaufnahme) vorzugsweise durch den Walzenpressdruck eingestellt werden kann.

[0014] Neuere Entwicklungen der Leimpresse namentlich der Speedsizer als auch der Symsizer werden ebenfalls unter dem Begriff Leimpresse verstanden.

[0015] So können z.B. die Aufheller bereits in Form ihrer Alkanolammoniumsalze oder Mischsalze ihrer Alkanolammoniumsalze mit ihren Salzen anorganischer Basen hergestellt und / oder formuliert werden und in einer solchen Form schließlich in Leimpresenflotten eingebracht werden, die dann in dem beschriebenen bevorzugten pH-Bereich angewendet werden. Die Verwendung kann aber z.B. auch dadurch erfolgen, dass ein mit einem anorganischen Gegenion, wie z.B. Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, oder Ammonium vorliegender Aufheller mit dem Salz einer anorganischen oder organischen Säure eines Alkanolamins zusammengebracht wird, beispielsweise einem Alkanolaminhydrochlorid oder Alkanolaminsulfat, und diese Mischung dann in einer Leimpresenflotte von geeignetem pH-Wert angewendet wird, oder z.B. dadurch, dass dieses Zusammenbringen erst in der Leimpresenflotte geschieht, oder z. B. auch dadurch, dass das dem Alkanolaminsalz zu Grunde liegende Alkanolamin in freier Form zu einem beliebigen Zeitpunkt und an einer beliebigen Stelle in den Herstellungs- oder Verarbeitungsgang eingebracht und im weiteren Verlauf mit einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure neutralisiert wird. Dies gilt natürlich auch für den umgekehrten Fall, dass nämlich zuerst die anorganische oder organische Säure und erst danach das Alkanolamin eingebracht wird.

[0016] Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Verwendung dadurch, dass eine wässrige Lösung des erfindungsgemäß eingesetzten Aufhellers von geeignetem pH-Wert, die ggf. zusätzliche Stoffe enthalten kann, wie z.B. Carriersubstanzen, Salze oder Stellmittel, in die Leimpresenflotte eingebracht wird.

[0017] Als Carriersubstanzen kommen beispielsweise hydrophile Polymere mit der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Bevorzugte Carriersubstanzen sind Polyvinylalkohole, Carboxymethylcellulosen sowie Polyethylenglykole mit einem zahlenmittleren Molgewicht von 200 bis 8000 g/mol, als auch beliebige Mischungen dieser Substanzen, wobei diese Polymere gegebenenfalls modifiziert sein können. Bevorzugte Polyvinylalkohole sind solche mit einem Hydrolysegrad >85%, bevorzugte Carboxymethylcellulosen solche mit einem Substitutionsgrad DS von >0,5. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole mit einem zahlenmittleren Molgewicht M_n von 200 bis 8000 g/mol.

[0018] Mit solchen Formulierungen können in der Regel günstigere Weißgradaufbaukurven und höhere Vergrünungsgrenzen realisiert werden als mit carrierfreien Aufhellerpräparationen.

[0019] Zusätzlich können in den carrierfreien oder auch carrierhaltigen Formulierungen in kleineren Mengen, üblicherweise in Mengen unter 5 Gew.-%, weitere Hilfsstoffe wie z. B. Dispergiermittel, Verdicker, Frostschutzmittel, Konservierungsmittel, Komplexbildner etc. oder auch organische Nebenprodukte aus der Aufhellersynthese, die bei der Aufarbeitung nicht vollständig entfernt wurden, enthalten sein.

[0020] Vergleicht man den extinktionsgleichen Einsatz der in Formel (I) gezeigten Aufheller in einer Leimpresenanwendung in Form ihrer Salze, worin M nur anorganische Kationen sind, mit ihren alkanolammoniumhaltigen Salzen, so zeigt ab bestimmten Aufhellerzusatzmengen der Aufheller mit nur anorganischen Kationen ein Sättigungsverhalten bezüglich des CIE-Weißgrades, d.h. größere Einsatzmengen führen zu keinem Weißgradaufbau mehr und können sich sogar negativ auf den Weißgrad auswirken. Dieses Sättigungsverhalten tritt bei Verwendung der alkanolammoniumhaltigen Aufheller erst bei deutlich höheren Einsatzmengen, verglichen zum Salz mit nur anorganischen Kationen, auf. Dadurch können mit den alkanolammoniumhaltigen Formulierungen überraschend höhere Weißgrade realisiert werden als mit Formulierungen, die lediglich anorganische Kationen enthalten. Der Effekt der Sättigung wird auch als Vergrünung bezeichnet. Die Vergrünungsgrenze, d.h. der Punkt, ab dem steigende Aufheller-Einsatzmengen praktisch keinen Weißgradzuwachs mehr bewirken, kann z.B. aus dem a^*b^* -Diagramm abgeleitet werden, wobei a^* und b^* die Farbkoordinaten im CIE-L $^*a^*b^*$ -System sind.

[0021] Wässrige Aufhellerzubereitungen werden üblicherweise durch den sogenannten E1/1-Wert charakterisiert. Dazu wird die Extinktion einer stark verdünnten Lösung der Zubereitung nach den üblichen und dem Fachmann bekannten Methoden der UV/Vis-Spektroskopie in einer 1cm-Küvette bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt. Diese Wellenlänge entspricht dem langwelligen Absorptionsmaximum des jeweiligen Aufheller-moleküls. Bei Flavonataufhellern beträgt sie ca. 350 nm. Der E1/1-Wert entspricht dann dem fiktiven, auf eine 1 %ige Lösung der zu bestimmenden Probe hochgerechneten Extinktionswert.

[0022] Da die Vergrünung der alkanolammoniumhaltigen Typen erst bei relativ hohen Einsatzmengen auftritt, eignet sich ihre erfindungsgemäße Verwendung besonders zur Herstellung hochweißer Papiere. Die genauen Einsatzbedingungen, bei denen die Vergrünung in der Leimpresenanwendung einsetzt, hängen von der Zusammensetzung der

jeweiligen Leimpresenflotte ab.

[0023] In EP-A-1355004 werden ebenfalls Aufheller der Formel (I) beschrieben, allerdings werden sie dort lediglich im Zusammenhang mit der Verwendung in Streichmassen erwähnt.

[0024] In WO 0046336 werden Mischungen von Aufhellern beschrieben, die unter Anderem bis zu 45 mol-% Aufheller der Formel (I) mit $R^1=R^3=H$; $R^2=$ Methyl; $M = Na, Li, Ca, Mg, Ammonium$ oder Ammonium, das mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert ist durch C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Hydroxyalkyl, enthalten können, unter Anderem zur Aufhellung von Papier. Ob diese Mischungen besonders gut für eine Anwendung in der Leimpresse geeignet sind, wird jedoch nirgends erwähnt. Darüber hinaus konnte durch vergleichende Untersuchungen gezeigt werden, dass die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Aufheller der Formel Ia (entspricht 1b aus WO 00/46336), wenn man sie gemäß der in WO 0046336, Beispiel 2 beschriebenen Methode als Einzelverbindung herstellt, in der Leimpresenanwendung eine deutlich besser aufhellende Wirkung zeigt als die auf ebensolche Weise hergestellte Mischung gemäß WO 0046336, und dass sich diese Wirkung nochmals steigern lässt, wenn man das vorliegende überschüssige Alkanolamin neutralisiert.

[0025] Die Erfindung betrifft daher weiterhin Aufhellerpräparationen enthaltend Aufheller, die zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 75 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 95 Gew.-% aus einem Aufheller der Formel I bestehen. Bevorzugt sind wässrige Aufhellerpräparationen die gegebenenfalls noch zusätzliche Stoffe enthalten können, wie sie beispielsweise oben bereits genannt sind.

[0026] Die erfindungsgemäßen Präparationen lassen sich vorzugsweise in dem erfindungsgemäßen Aufhellungsverfahren einsetzen.

[0027] Besonders bevorzugt sind wässrige Aufhellerpräparationen, enthaltend wenigstens einen Aufheller der Formel (I) insbesondere (Ia).

[0028] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen, vorzugsweise wässrigen Aufhellerpräparation wenigstens 2,5 Gew.-% an Aufheller, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

[0029] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Aufhellerpräparationen anorganische oder organische Salze, zusätzlich freies Alkanolamin, zusätzlich Alkanolaminsalze, Carrier sowie weitere Stoffe enthalten.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Leimpresenflotten, enthaltend

a) wenigstens einen Aufheller der Formel (I) insbesondere (Ia) oder eine erfindungsgemäße Aufhellerpräparation und

b) wenigstens ein Oberflächenleimungsmittel, vorzugsweise Stärke.

[0031] Weiterhin kann die Leimpresenflotte anorganische oder organische Salze, zusätzlich freies Alkanolamin, zusätzlich Alkanolaminsalze, Carrier sowie weitere Stoffe enthalten.

[0032] Bevorzugt enthält die Leimpresenflotte weniger als 2,5 Gew.-% Aufheller, insbesondere von 0,01 bis 2,0 Gew.-%. Der Gesamtaufheller besteht dabei vorzugsweise wie bereits für die Aufhellerpräparation beschrieben, zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 75 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 95 Gew.-% aus einem Aufheller der Formel I.

[0033] Der Anteil an Oberflächenleimungsmittel, insbesondere Stärke, bezogen auf die Leimpresenflotte, beträgt vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

[0034] Der Wasseranteil der Leimpresenflotte beträgt vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%.

Beispiele

[0035] **Vergleichsbeispiel 1** (Aufheller aus GB 896533, Beispiel 2, Zeilen 118-122; entspricht Aufheller der Formel I der vorliegenden Anmeldung, wobei die beiden anilingebundenen Sulfogruppen p-ständig sind, mit $R^1= R^3 = H$, $R^2 = CH_3$, M ausschließlich Na:

229 g eines membranfiltrierten wässrigen Konzentrats mit einem E1/1-Wert von 148 und einem pH-Wert von 8,5, das den Aufheller der Formel I mit $R^1= R^3 = H$, $R^2 = CH_3$, M ausschließlich Na enthält, wobei die beiden anilingebundenen Sulfogruppen p-ständig sind, werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 71g demineralisiertem Wasser versetzt und mit ca. 10 %iger Natronlauge auf pH 9,0 gestellt. Man erhält eine wässrige Aufhellerpräparation mit einem E1/1-Wert von 113 in Form einer gelb-bräunlichen homogenen Flüssigkeit. Dies entspricht einem Gehalt an Aufheller von ca. 21%

[0036] **Vergleichsbeispiele 2a, b** (entspricht Vergleichsbeispiel 1 mit dem Unterschied, dass zusätzlich unterschiedliche Mengen freies Triethanolamin anwesend sind):

Je 229 g des membranfiltrierten wässrigen Konzentrats aus Vergleichsbeispiel 1 werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit a) 15,0 b) 30,0 sowie a) 56 g b) 41 g demineralisiertem Wasser versetzt und anschließend 10 min verrührt. Man erhält triethanolaminhaltige Aufhellerpräparationen mit einem E1/1-Wert von 113 in Form von gelb-bräunlichen homogenen Flüssigkeiten. Dies entspricht einem Gehalt an Aufheller von ca. 21 % und einem Gehalt an Triethanolamin von a) 5 % b) 10 %.

[0037] **Vergleichsbeispiel 3** entspricht Beispiel 2 aus WO 00 46336.

Beispiele 1a, 1b:

[0038] 1200 g des membranfiltrierten wässrigen Konzentrats aus Vergleichsbeispiel 1 werden im Vakuum eingedampft. Das erhaltene Kristallisat hat nach Homogenisierung einen E1/1-Wert von 472.

[0039] Jeweils eine Mischung aus a) 140g demineralisiertem Wasser und 15 g Triethanolamin, b) 90 g demineralisiertem Wasser und 30 g Triethanolamin, wird durch Zusatz von a) ca. 36 g b) ca. 73 g, 10 %iger Salzsäure auf pH 6 eingestellt. Anschließend trägt man bei ca. 60°C unter Rühren jeweils 71,8 g des oben beschriebenen Kristallisats ein. Man rührt bis zur Auflösung des Kristallisats nach, bestimmt den jeweiligen E1/1-Wert und verdünnt anschließend bei Raumtemperatur mit demineralisiertem Wasser jeweils auf den gleichen rechnerischen E1/1-Wert von 113.

[0040] Man erhält jeweils ca. 300 g einer Aufhellereinstellung, welche die gleiche Molzahl Aufheller wie die Vergleichsbeispiele 1 bzw. 2a, 2b und a) ca. 5 Gew.-% (entspricht einem M mit ca. 50 mol-% Triethanolammonium Rest Na⁺) b) ca. 10 Gew.-% (entspricht einem M mit ca. 100 mol-% Triethanolammonium) Triethanolammoniumionen enthält.

Beispiel 2

[0041] Man verfährt bis einschließlich des Eintragens des Kristallisats wie für Beispiel 1b beschrieben. Nach Auflösen des Kristallisats trägt man 15g Polyethylenglykol 1500 ein, verrührt bis zu dessen Auflösung und bestimmt den E1/1-Wert. Anschließend verdünnt man bei Raumtemperatur mit demineralisiertem Wasser auf einen rechnerischen E1/1-Wert von 113.

[0042] Man erhält ca. 300 g einer Aufhellerformulierung, welche die gleiche Molzahl Aufheller und Triethanolammoniumionen wie im Beispiel 1b und außerdem 5 % Polyethylenglykol 1500 als Carrier enthält.

[0043] **Beispiel 3** entspricht Beispiel 2 aus WO 0046336 mit dem Unterschied, dass die Herstellung der Stufe 2 nicht mit dem dort beschriebenen Gemisch aus Diethanolamin und Diisopropanolamin erfolgt, sondern mit einer diesem Gemisch äquimolaren Menge Diisopropanolamin. (M = ca. 50 mol-% Triethanolammonium).

[0044] **Beispiel 4** (entspricht Beispiel 2 aus WO 0046336 mit dem Unterschied, dass die Herstellung der Stufe 2 nicht mit dem dort beschriebenen Gemisch aus Diethanolamin und Diisopropanolamin erfolgt, sondern mit einer dem Gemisch äquimolaren Menge Diisopropanolamin, und zusätzlich überschüssiges Triethanolamin durch Einstellung von pH 6 mit Salzsäure neutralisiert worden ist. (M = ca. 100 mol-% Triethanolammonium)

Anwendungsbeispiele:

Allgemeine Beschreibung der Aufhellerprüfung / Leimpressenanwendung (gilt für alle Anwendungsbeispiele):

1. Gerätschaften und Hilfsmittel

[0045]

Stärkelösung 10 %ig: Perfectamyl A 4692 der Fa. Avebe (oxidativ abgebaute Kartoffelstärke)

Prüfpapier: Schleicher und Schuell MicroScience 3014, Zuschnitte 240X250 mm, Ref. Nr. 10344684

Laborleimpresse, Foulard: Fa. Mathis, Typ HF 52499, Zürich Oberhasli, Schweiz

2. Herstellung der Stärkelösung

[0046] Ca. 120 g Perfectamyl A 4692 werden mit ca. 200 ml kaltem Wasser klumpenfrei angeschlämmt. Anschl. gibt man unter Rühren ca. 700 ml heißes Wasser zur Vorlage und rührt so lange nach, bis eine klare Stärkelösung entsteht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt eine Konzentrations-Kontrolle per Handrefraktometer. Evtl. durch zusätzliche Wasserzugabe auf 10 % einstellen.

3. Ausrüstung der Papiere

[0047] Zunächst wird in einer separaten Bestimmung das Flottenaufnahmeverhältnis des Prüfpapiers bestimmt.

[0048] Dazu verdünnt man 50,0 g der 10 %igen Stärkelösung mit Wasser auf 100,0 g, durchmischt gründlich, überführt die Lösung in die Laborleimpresse und führt ein abgewogenes Blatt (Gewicht 1 = m₁ g) des o.b. Prüfpapiers durch die Leimpresse. Dabei sollte die Leimpressengeschwindigkeit bei ca. 4m/min und der Walzenanpressdruck bei ca. 3 bar liegen. Unmittelbar nach dem Durchgang durch die Leimpresse wird das nun feuchte Blatt erneut abgewogen (Gewicht 2 = m₂ g). Die Differenz m₂-m₁ ergibt die aufgenommene Flottenmenge; bezogen auf das Gewicht des eingesetzten

EP 1 624 105 B1

Blattes erhält man das Flottenaufnahmeverhältnis = $(m_2 - m_1) / m_1$.

[0049] Anschließend erfolgt die Prüfung der einzelnen Aufhellerpräparationen dadurch, dass man die betreffende Präparation als Konzentrationsreihe zu jeweils weiteren 50,0 g der selben Stärkelösung gibt, mit Wasser auf 100,0 g verdünnt, gründlich durchmischt, und die erhaltenen, aufhellerhaltigen Leimpresenflotten wie oben beschrieben mit Hilfe der Laborleimpresse auf weitere Prüfpapierblätter aufbringt. Zum Schluss werden die so ausgerüsteten Papiere im Trockenzylinder bei ca. 100°C getrocknet.

[0050] Die zu vergleichenden Aufhellerpräparationen werden jeweils in einer Konzentrationsreihe von 0,5 Gew.% / 1,0 Gew.% / 1,5 Gew.% / 2,0 Gew.% eingesetzt, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Prüfpapiers. Der Zusammenhang der Konzentrationen der Aufhellerpräparationen in Bezug auf das Gewicht des Prüfpapiers zu den entsprechenden Konzentrationen in Bezug auf die Leimpresenflottenmenge wird über das vorher separat ermittelte Flottenaufnahmeverhältnis hergestellt. So müssen beispielsweise bei einem Flottenaufnahmeverhältnis von 0,9 im oben beschriebenen Versuch ohne Aufheller die Werte der obigen Konzentrationsreihe noch durch den Divisor 0,9 geteilt werden, um ihre Werte in Bezug auf die Leimpresenflottenmenge zu erhalten.

[0051] So ergibt sich beispielsweise bei Einsatz von 0,5 Gew.-% Aufhellerpräparation bezogen auf Prüfpapier, bei einem Flottenaufnahmeverhältnis von 0,9 eine Menge von 0,55 Gew.-% Aufhellerpräparation, bezogen auf die Menge an Leimpresenflotte.

[0052] Des Weiteren bezieht sich obige Konzentrationsreihe auf Präparationen mit einem E1/1-Wert von 113. Wenn Präparationen mit einem abweichenden E1/1-Wert zu prüfen sind, muss zusätzlich deren E1/1-Wert-Abweichung vom Richtwert 113 dadurch kompensiert werden, dass man die Konzentrationsreihe im umgekehrt proportionalen Verhältnis abändert (Beispiel: bei einem E1/1-Wert von 105 sind 0,538 Gew.-% Präparation äquivalent zu 0,5 % Präparation vom E1/1-Wert 113 usw.).

Anwendungsbeispiel 1:

[0053]

Tabelle 1: Aufhellerpräparation aus Vergleichsbeispiel 1

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,08	95,95	2,96	-10,83
1,00	144,11	96,12	3,04	-12,13
1,50	145,80	96,28	2,87	-12,44
2,00	146,46	96,32	2,69	-12,57

Tabelle 2: Aufhellerpräparation aus Vergleichsbeispiel 2a

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	135,50	95,92	2,83	-10,26
1,00	142,76	96,12	2,98	-11,82
1,50	144,48	96,28	2,83	-12,14
2,00	145,87	96,33	2,69	-12,43

Tabelle 3: Aufhellerpräparation aus Vergleichsbeispiel 2b

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	135,40	95,82	2,84	-10,28
1,00	142,37	96,11	2,97	-11,73
1,50	144,24	96,22	2,87	-12,11
2,00	145,10	96,31	2,69	-12,26

[0054] Man erkennt, dass die Anwesenheit von Triethanolamin in Form der freien Base keine Verbesserung der

Aufhellung bewirkt.

Anwendungsbeispiel 2:

5 [0055]

Tabelle 1: Aufhellerpräparation aus Vergleichsbeispiel 1

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,08	95,95	2,96	-10,83
1,00	144,11	96,12	3,04	-12,13
1,50	145,80	96,28	2,87	-12,44
2,00	146,46	96,32	2,69	-12,57

10

15

Tabelle 4: Aufhellerpräparation aus Beispiel 1a

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,12	96,05	2,95	-10,80
1,00	145,36	96,31	3,09	-12,33
1,50	146,98	96,34	2,96	-12,68
2,00	148,48	96,57	2,79	-12,92

20

25

Tabelle 5: Aufhellerpräparation aus Beispiel 1b

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,33	95,96	2,98	-10,88
1,00	145,58	96,26	3,12	-12,40
1,50	147,59	96,25	3,03	-12,86
2,00	148,26	96,46	2,80	-12,92

30

35

[0056] Man erkennt, dass die Anwesenheit von Triethanolammonium eine deutliche Verbesserung der Aufhellung bewirkt.

40

Anwendungsbeispiel 3:

[0057]

Tabelle 5: Aufhellerpräparation aus Beispiel 1b

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,33	95,96	2,98	-10,88
1,00	145,58	96,26	3,12	-12,40
1,50	147,59	96,25	3,03	-12,86
2,00	148,26	96,46	2,80	-12,92

45

50

55

EP 1 624 105 B1

Tabelle 6: Aufhellerpräparation aus Beispiel 2

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,69	95,96	3,02	-10,97
1,00	145,83	96,23	3,16	-12,47
1,50	148,12	96,41	3,08	-12,92
2,00	148,74	96,39	2,86	-13,06

[0058] Man erkennt, dass der durch Triethanolammonium verbesserte Aufhelleffekt durch Zusatz von Polyglykol weiter gesteigert werden kann.

Anwendungsbeispiel 4: (alle Einsatzmengen sind bezogen auf einen $E_{1/1}$ -Wert von 113)

[0059]

Tabelle 7: Aufhellerpräparation aus Vergleichsbeispiel 3

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	137,64	95,95	2,89	-10,73
1,00	144,62	96,29	2,95	-12,16
1,50	146,04	96,37	2,78	-12,45
2,00	147,17	96,5	2,56	-12,65

Tabelle 8: Aufhellerpräparation aus Beispiel 3

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	137,8	95,93	2,94	-10,78
1,00	145,6	96,21	3,11	-12,43
1,50	147,6	96,32	2,96	-12,82
2,00	148,9	96,43	2,79	-13,08

Tabelle 9: Aufhellerpräparation aus Beispiel 4

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,50	138,9	95,94	2,99	-11,02
1,00	146,3	96,29	3,11	-12,55
1,50	148,4	96,39	2,97	-12,98
2,00	149,6	96,53	2,80	-13,19

[0060] Man erkennt einerseits, dass bei extinktionsgleichem Einsatz eine Aufhellerpräparation, die den Aufheller der Formel Ia enthält (mit Diisopropanolaminresten an den Triazinringen, hergestellt analog Beispiel 2 der WO 0046336) eine bessere Aufhellwirkung zeigt als die Aufhellerpräparation des Beispiels 2 der WO 0046336, die ein Aufhellergemisch enthält, das zusätzlich einen mit Diethanolaminresten an den Triazinringen substituierten Aufheller und einen unsymmetrisch mit Diisopropanolaminresten und Diethanolaminresten an den Triazinringen substituierten Aufheller enthält, und andererseits, dass sich der Aufhelleffekt zusätzlich steigern lässt, wenn das freie Triethanolamin, das in der analog Beispiel 2 der WO 0046336 hergestellten Aufhellerpräparation, die den Aufheller der Formel Ia enthält, enthalten ist, durch Zusatz von Säure neutralisiert wird.

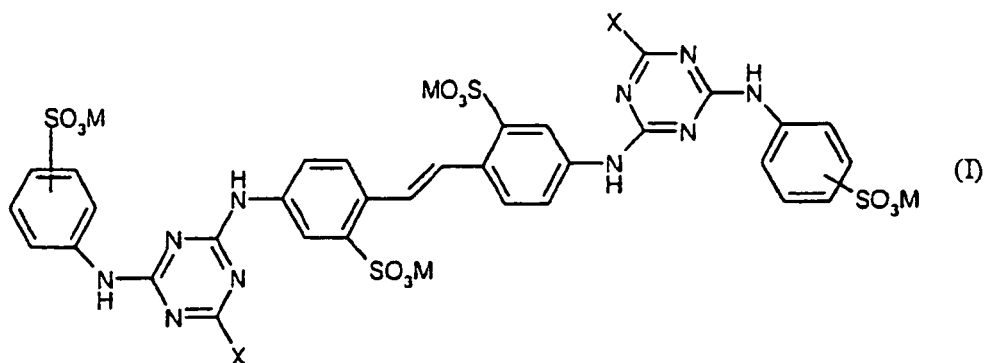
Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufhellen von Papier in der Leimpresse, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Leimpresenflotte enthaltend einen Aufheller der Formel I,

5

10

15

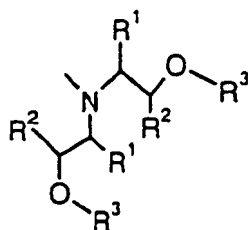


20

worin

X unabhängig voneinander einen Rest der Formel

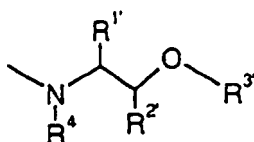
25



30

35

oder



40

bedeutet und

45

R¹ für C₁-C₆-Alkyl und

R² für H, oder

R¹ für H und

R² für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

50

R³ für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ steht,

R¹ für C₁-C₆-Alkyl und

R² für H, oder

R¹ für H und

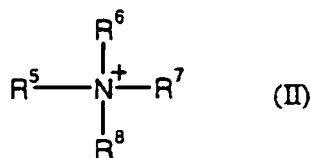
R² für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

55

R³ für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ sowie

R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht und

M H, ein Äquivalent eines anorganischen Kations, insbesondere Li, Na, K, Ca, Mg oder Ammonium, oder ein substituiertes Ammonium der Formel II



bedeutet, wobei

R^5 bis R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen ggf. weiter substituierten C_2 - C_4 -Hydroxyalkylrest bedeuten, und R^8 einen ggf. weiter substituierten C_2 - C_4 -Hydroxyalkylrest bedeutet,

wobei wenigstens 10 mol-% aller Kationen M der Formel II entsprechen, beim Leimungsschritt verwendet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leimpresenflotte Aufheller enthält, die zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 75 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-% aus einem Aufheller der Formel I bestehen.

3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** $R^1 = H$.

$R^2 =$ lineares C_1 - C_6 -Alkyl sowie

$R^3 = H$;

weiterhin der Formel (I) mit

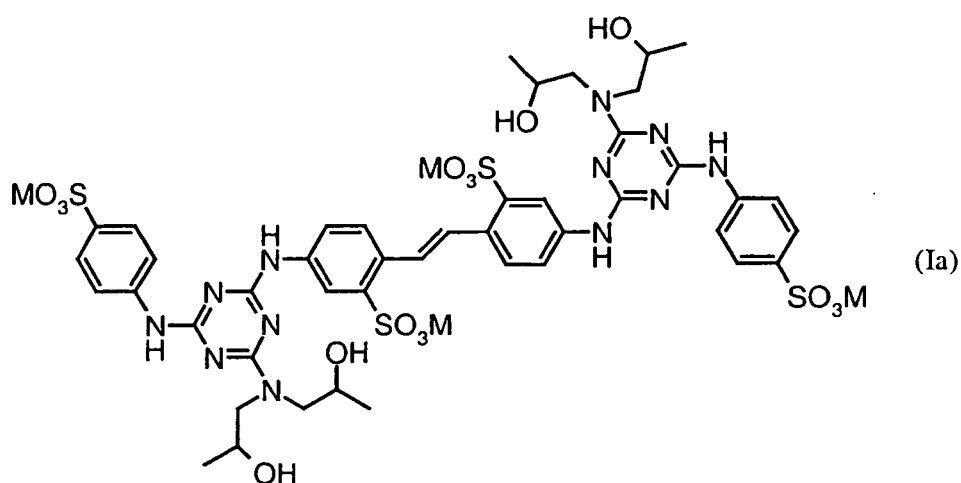
$R^1 = H$.

$R^2 =$ lineares C_1 - C_6 -Alkyl sowie

$R^3 = H$ und $R^4 = H$ oder Methyl,

in denen M jeweils eine Mischung von Kationen enthaltend Alkanolammoniumionen der Formel II, wobei die Reste R^5 für H; R^6 für H oder C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl und R^7 und R^8 für C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen und Na- oder K-Ionen bedeutet.

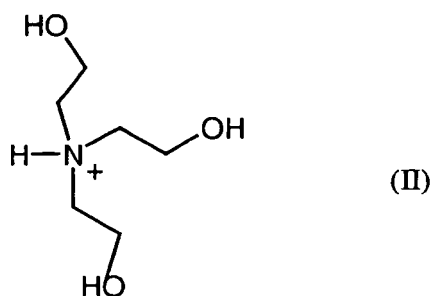
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Aufheller der Formel Ia eingesetzt wird



worin

M eine Mischung enthaltend das Kation der Formel II

5



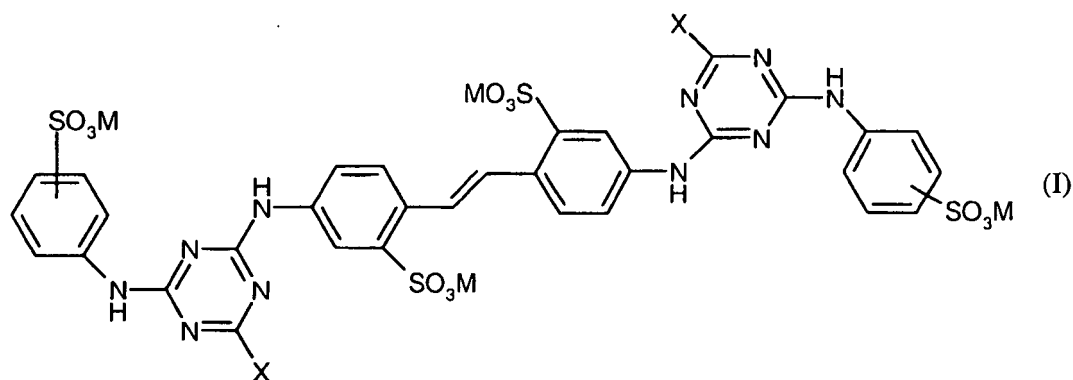
10

und Na⁺ oder K⁺ bedeutet.

15

5. Aufhellerpräparation enthaltend Aufheller, die zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 75 Gew.-%, insbesondere zu mehr als 95 Gew.-% aus einem Aufheller der Formel I bestehen

20



25

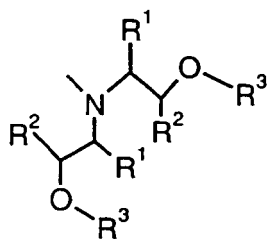
30

worin

35

X unabhängig voneinander einen Rest der Formel

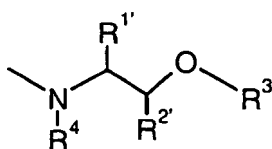
40



45

oder

50



55

bedeutet und

R¹ für C₁-C₆-Alkyl und

R² für H, oder

R¹ für H und

R² für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

5 R³ für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ steht,

R¹ für C₁-C₆-Alkyl und

R² für H, oder

R¹ für H und

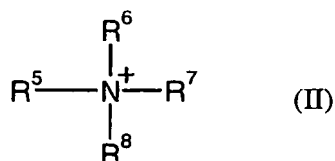
R² für C₁-C₆-Alkyl steht, und unabhängig davon

10 R³ für H, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₃ sowie

R⁴ für C₁-C₄-Alkyl steht und

M H, ein Äquivalent eines anorganischen Kations, insbesondere Li, Na, K, Ca, Mg oder Ammonium, oder ein substituiertes Ammonium der Formel II

15



20

bedeutet, wobei

25

R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen ggf. weiter substituierten C₂-C₄-Hydroxyalkylrest bedeuten, und R⁸ einen ggf. weiter substituierten, C₂-C₄-Hydroxyalkylrest bedeutet,

wobei wenigstens 10 mol-% aller Kationen M der Formel II entsprechen.

30

6. Leimpresenflotte enthaltend

a) wenigstens einen Aufheller der Formel (I) insbesondere (Ia) oder eine Aufhellerpräparation gemäß Anspruch 5 und

b) wenigstens ein Oberflächenleimungsmittel, insbesondere Stärke.

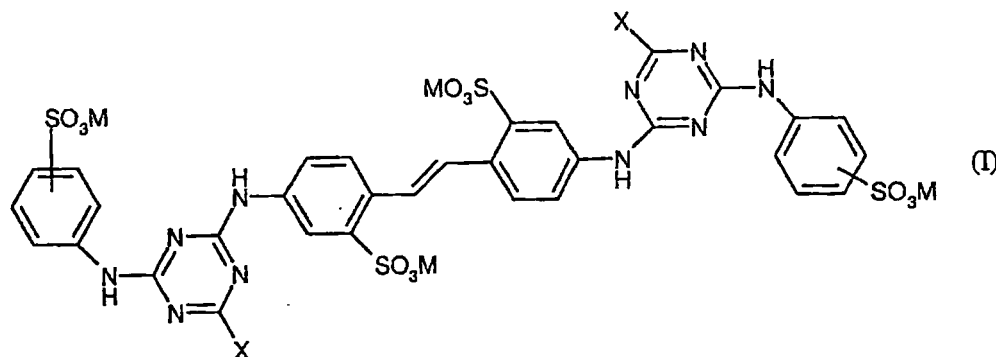
35

Claims

40

1. A process for whitening paper in the size press, characterized in that a size press liquor containing a whitener of the formula I

45



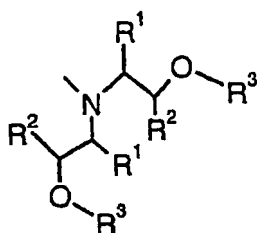
50

55

in which

X, independently of one another, denote a radical of the formula

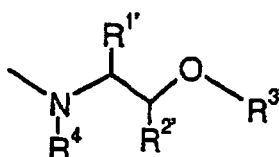
5



10

or

15



20

and

25

R¹ represents C₁-C₆-alkyl and

R² represents H, or

R¹ represents H and

R² represents C₁-C₆-alkyl, and, independently thereof,

30

R³ represents H, methyl, ethyl, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₃,

R^{1'} represents C₁-C₆-alkyl and

R^{2'} represents H, or

R^{1'} represents H and

R^{2'} represents C₁-C₆-alkyl, and, independently thereof,

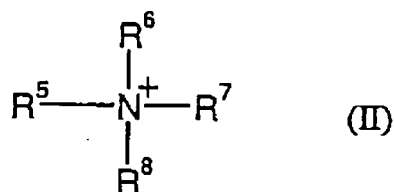
35

R^{3'} represents H, methyl, ethyl, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₃ and

R⁴ represents C₁-C₄-alkyl and

M denotes H, one equivalent of an inorganic cation, in particular Li, Na, K, Ca, Mg or ammonium, or a substituted ammonium of the formula II

40



45

in which

50

R⁵ to R⁷, independently of one another, denote hydrogen, a C₁-C₄-alkyl radical or an optionally further substituted C₂-C₄-hydroxyalkyl radical, and R⁸ denotes an optionally further substituted C₂-C₄-hydroxyalkyl radical,

at least 10 mol% of all cations M corresponding to the formula II, is used in the sizing step.

55

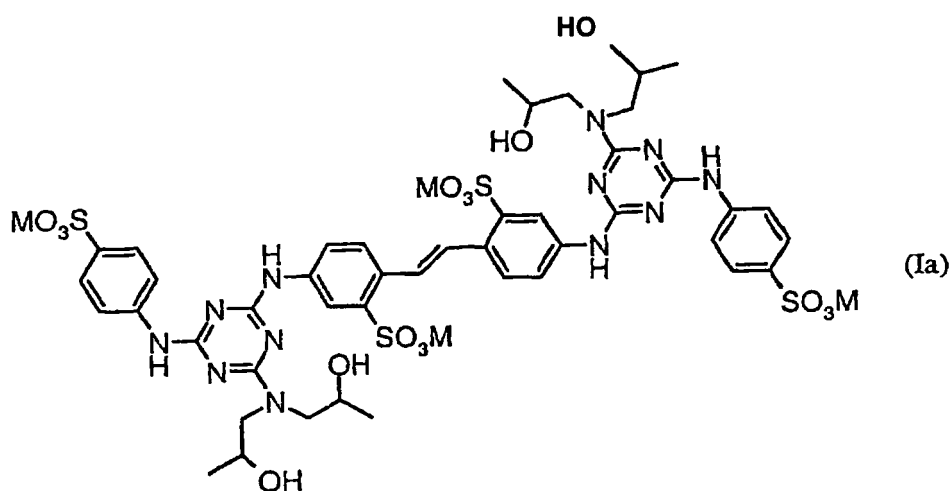
- The process according to claim 1, **characterized in that** the size press liquor contains whiteners which consist of more than 50% by weight, preferably more than 60% by weight, preferably more than 75% by weight, in particular more than 95% by weight, of a whitener of the formula I.

3. The process according to at least one of claims 1 or 2, **characterized in that**

R¹= H,
 R²= linear C₁-C₆-alkyl and
 R³= H;
 furthermore to the formula (I) in which
 R¹'= H,
 R²'= linear C₁-C₆-alkyl and
 R³'= H and R⁴ = H or methyl,

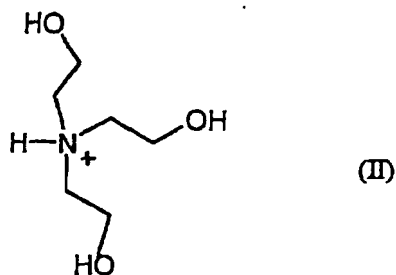
in which M in each case denotes a mixture of cations containing alkanolammonium ions of the formula II, in which the radicals R⁵ represent H; R⁶ represent H or C₂-C₄-hydroxyalkyl and R⁷ and R⁸ represent C₂-C₄-hydroxyalkyl, and Na or K ions.

4. The process according to at least one of claims 1 to 4, **characterized in that** a whitener of the formula Ia is used



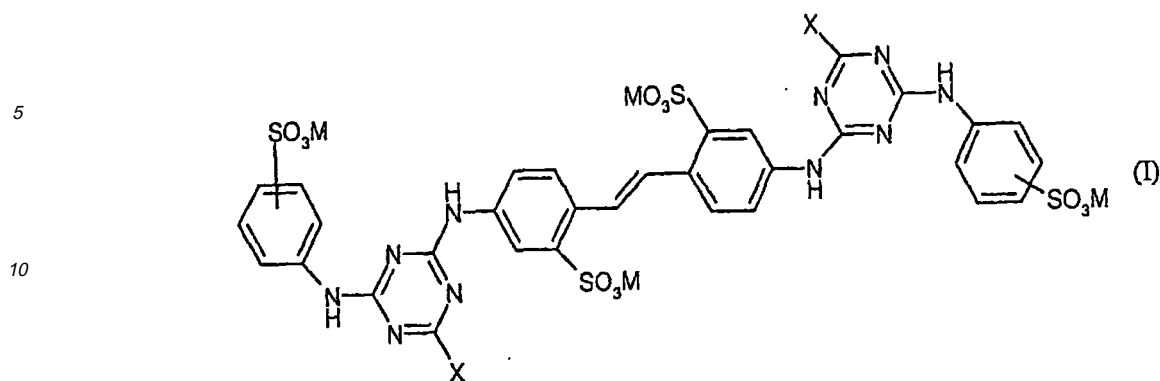
in which

M denotes a mixture containing the cation of the formula II



and Na⁺ or K⁺.

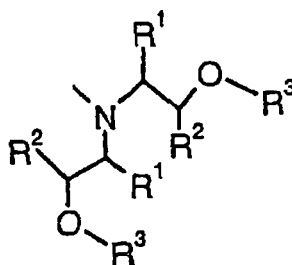
5. A whitener preparation containing whiteners which consist of more than 50% by weight, preferably more than 60% by weight, preferably more than 75% by weight, in particular more than 95% by weight, of a whitener of the formula I



in which

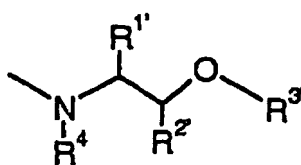
X, independently of one another, denote a radical of the formula

20



or

35



and

45

R¹ represents C₁-C₆-alkyl and

R² represents H, or

R¹ represents H and

R² represents C₁-C₆-alkyl, and, independently thereof,

50

R³ represents H, methyl, ethyl, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₃,

R¹ represents C₁-C₆-alkyl and

R² represents H, or

R¹ represents H and

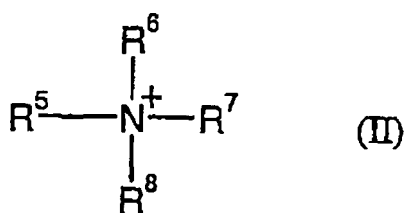
R² represents C₁-C₆-alkyl, and, independently thereof,

55

R³ represents H, methyl, ethyl, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₃ and

R⁴ represents C₁-C₄-alkyl and

M denotes H, one equivalent of an inorganic cation, in particular Li, Na, K, Ca, Mg or ammonium, or a substituted ammonium of the formula II



10 in which

15 R^5 to R^7 , independently of one another, denote hydrogen, a C_1 - C_4 -alkyl radical or an optionally further substituted C_2 - C_4 -hydroxyalkyl radical, and R^8 denotes an optionally further substituted C_2 - C_4 -hydroxyalkyl radical,

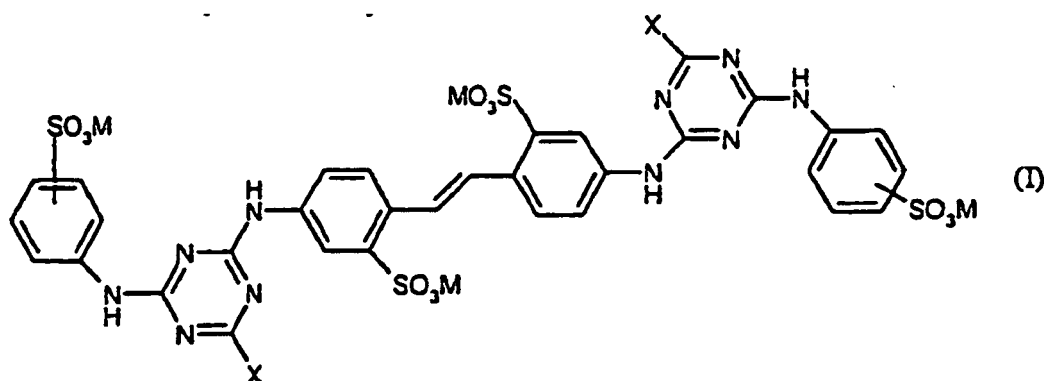
at least 10 mol% of all cations M corresponding to the formula II.

20 **6.** A size press liquor containing

- 20 a) at least one whitener of the formula (I), in particular of the formula (Ia), or a whitener preparation according to claim 5, and
 b) at least one surface size, in particular starch.

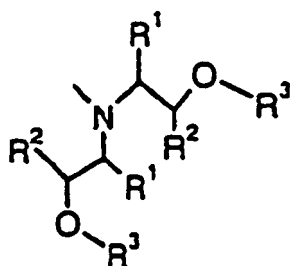
25 **Revendications**

- 30 **1.** Procédé d'azurage du papier dans la presse à encoller, **caractérisé en ce qu'**on utilise dans l'étape d'encollage un bain de presse encolleuse contenant un azurant de formule I

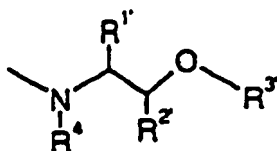


45 dans laquelle

les radicaux X représentent chacun indépendamment de l'autre un radical de formule



ou



et

R¹ est un groupe alkyle en C₁-C₆ et R² est H, ou

R¹ est H et R² est un groupe alkyle en C₁-C₆ et, d'une manière indépendante,

R³ est H ou le groupe méthyle, éthyle, CH₂CH₂OH ou CH₂CH₂OCH₃,

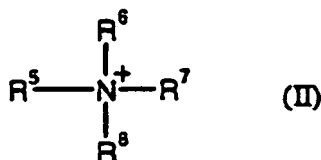
R¹ est un groupe alkyle en C₁-C₆ et R² est H, ou

R¹ est H et R² est un groupe alkyle en C₁-C₆ et, d'une manière indépendante,

R³ est H ou le groupe méthyle, éthyle, CH₂CH₂OH ou CH₂CH₂OCH₃, ainsi que

R⁴ est un groupe alkyle en C₁-C₄, et

M est H, un équivalent d'un cation inorganique, en particulier Li, Na, K, Ca, Mg ou ammonium, ou un ammonium substitué de formule II



dans laquelle

R⁵ à R⁷ représentent chacun indépendamment des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou

un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄ portant éventuellement des substituants supplémentaires, et

R⁸ est un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄ portant éventuellement des substituants supplémentaires,

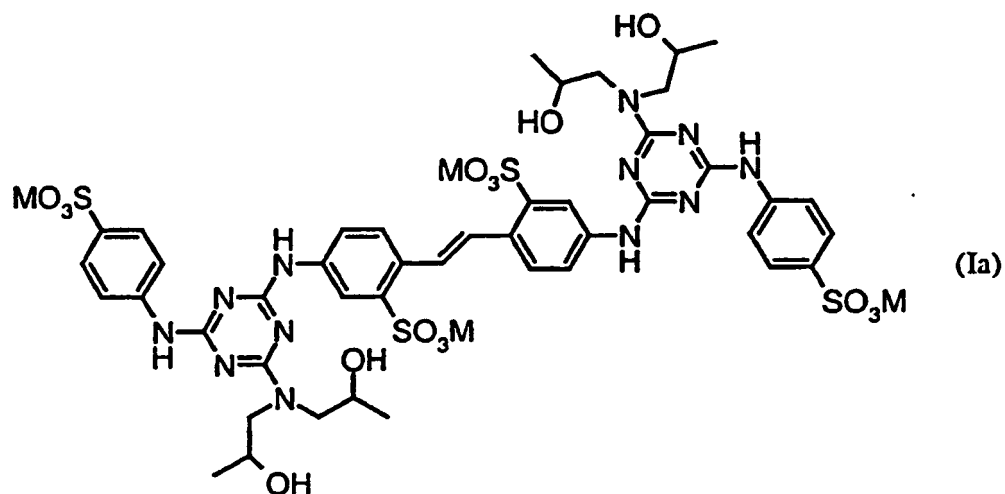
au moins 10 % en moles de l'ensemble des cations M correspondant à la formule II.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain de presse encolleuse contient des azurants optiques qui sont constitués, pour plus de 50 % en poids, de préférence pour plus de 60 % en poids, de préférence pour plus de 75 % en poids, en particulier pour plus de 95 % en poids, d'un azurant de formule I.
3. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** R¹ est H, R² est un groupe alkyle en C₁-C₆ à chaîne droite, et R³ est H ;
 en outre de formule (I) dans laquelle R¹ est H, R² est un groupe alkyle en C₁-C₆ à chaîne droite, et R³ est H et R⁴ est H ou le groupe méthyle,
 où chaque M représente un mélange de cations contenant des ions alcanolammonium de formule II, le radical R⁵ représentant H, le radical R⁶ représentant H ou un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄, et les radicaux R⁷ et R⁸ représentant des groupes hydroxyalkyle en C₂-C₄ et des ions Na ou K.
4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on utilise un azurant de formule la

5

10

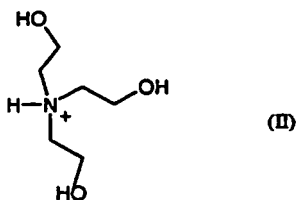
15



20

dans laquelle
M est un mélange contenant le cation de formule II

25



30

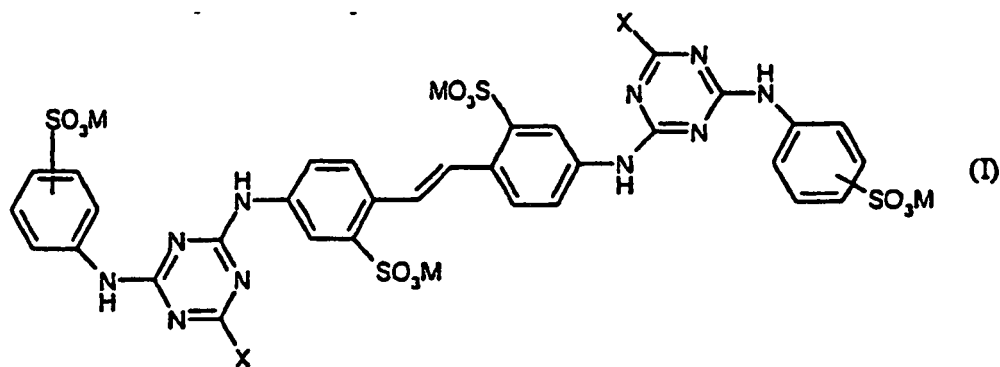
et Na^+ ou K^+ .

35

5. Préparation azurante contenant des azurants qui pour plus de 50 % en poids, de préférence pour plus de 60 % en poids, de préférence pour plus de 75 % en poids, en particulier pour plus de 95 % en poids, sont constitués d'un azurant de formule I

40

45

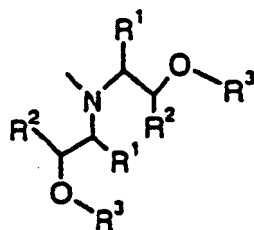


50

dans laquelle
les radicaux X représentent chacun indépendamment de l'autre un radical de formule

55

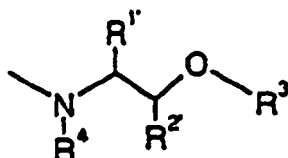
5



10

ou

15



20

et

R¹ est un groupe alkyle en C₁-C₆ et R² est H, ou

R¹ est H et R² est un groupe alkyle en C₁-C₆ et, d'une manière indépendante,

R³ est H, le groupe méthyle, éthyle, CH₂CH₂OH ou CH₂CH₂OCH₃,

25

R^{1'} est un groupe alkyle en C₁-C₆ et R^{2'} est H, ou

R^{1'} est H et R^{2'} est un groupe alkyle en C₁-C₆ et, d'une manière indépendante,

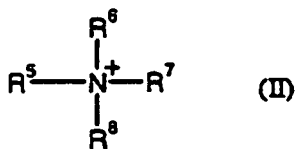
R^{3'} est H ou le groupe méthyle, éthyle, CH₂CH₂OH ou CH₂CH₂OCH₃, ainsi que

R⁴ est un groupe alkyle en C₁-C₄, et

30

M est H, un équivalent d'un cation inorganique, en particulier Li, Na, K, Ca, Mg ou ammonium, ou un ammonium substitué de formule II

35



40

dans laquelle

R⁵ à R⁷ représentent chacun indépendamment des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄ portant éventuellement des substituants supplémentaires, et

R⁸ est un groupe hydroxyalkyle en C₂-C₄ portant éventuellement des substituants supplémentaires, au moins 10 % en moles de l'ensemble des cations M correspondant à la formule II.

45

6. Bain de presse encolleuse, contenant :

- a) au moins un azurant de formule (I), en particulier (Ia), ou une préparation azurante selon la revendication 5, et
b) au moins un agent d'encollage en surface, en particulier l'amidon.

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 896533 A [0004] [0035]
- EP 1355004 A [0023]
- WO 0046336 A [0024] [0024] [0024] [0024] [0037]
[0043] [0044] [0060] [0060] [0060]