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

(11) **EP 1 754 829 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.02.2007 Patentblatt 2007/08

(51) Int Cl.:
D21H 21/30 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **06015669.2**

(22) Anmeldetag: **09.04.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FI FR GB IT SE

(30) Priorität: **19.04.2002 DE 10217677**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
03008210.1 / 1 355 004

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen (DE)

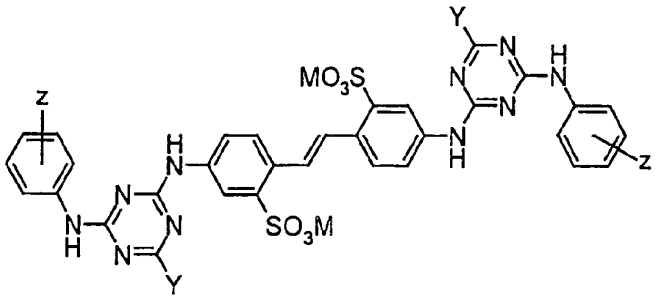
(72) Erfinder:
- **Drenker, Karl-Heinz**
  42655 Solingen (DE)
- **Giesecke, Heinz, Dr.**
  51519 Odenthal (DE)
- **Hunke, Bernhard**
  53783 Eitorf (DE)
- **Hauschel, Bernd, Dr.**
  51373 Leverkusen (DE)
- **Gottschalk, Reiner**
  51065 Köln (DE)
- **Hundertmark, Claudia, Dr.**
  50126 Bergheim (DE)

(74) Vertreter: **Peterreins, Frank et al**
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle Pagenberg Dost
Altenburg Geissler
Galileiplatz 1
81679 München (DE)

Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 27 - 07 - 2006 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

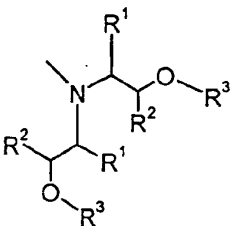
(54) **Verwendung von Aufhellern zur Herstellung von Streichmassen**

(57) Verwendung von optischen Aufhellern der Formel (II)

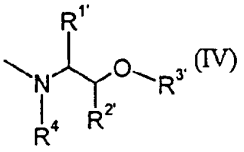


(II),

worinY ein Rest der Formel



(III) oder



(IV)

EP 1 754 829 A1

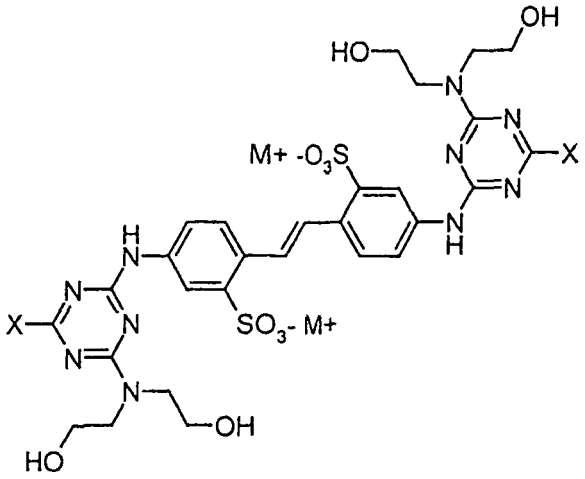
bedeutet und die übrigen Substituenten die in der Beschreibung angegebenen Bedeutung haben, zum Aufhellen von wässrigen Streichmassen enthaltend wenigstens einen Latex-Binder und wenigstens einen davon verschiedenen synthetischen Cobinder.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Aufhellern zur Herstellung von Streichmassen, Streichmassen an sich sowie ihre Verwendung zur Herstellung aufgehellter Papiere.

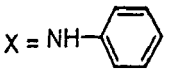
[0002] Optische Aufheller werden hauptsächlich zum Weißtönen von Papier, Textilien oder als Zusatz zu Waschmitteln verwendet. Das Weißtönen von ungestrichenen Papieren oder Streichrohpapieren kann durch Masseeinsatz und/oder Oberflächenauftrag von optischen Aufhellern, die dazu üblicherweise in gelöster Form vorliegen, erfolgen. Bei der Herstellung gestrichener Papiere ist der Zusatz optischer Aufheller zur Streichfarbe üblich, so dass sich der optische Aufheller beim fertigen gestrichenen Papier auch in der auf das Papier aufgebrachten Pigmentschicht befindet. Gestrichene Papiere sind besonders zur Anfertigung hochwertiger Drucke geeignet. Neben guten Bedruckbarkeitseigenschaften wird ihre Qualität daher hauptsächlich nach optischen Eigenschaften wie Glanz und Weiße beurteilt. Es besteht ein fortgesetzter Trend zu gestrichenen Papieren mit hohen Weißgraden und daher der Wunsch nach möglichst effektiven optischen Aufhellern als Streichfarbenkomponenten.

[0003] Die gebräuchlichsten und am weitesten verbreiteten Papieraufheller sind solche der Formel (I),

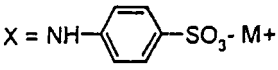


(I),

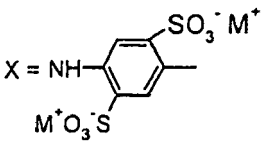
worin



(Disulfotyp), oder



(Tetrasulfotyp), oder



(Hexasulfotyp) und

M für Na, K oder gegebenenfalls substituiertes Ammonium steht.

[0004] Vergleicht man den Einsatz des in Formel (I) gezeigten sogenannten Tetrasulfotyps und Hexasulfotyps im Papierstrich, so zeigt sich ab bestimmten Aufhellerzusatzmengen des Tetrasulfotyps ein Sättigungsverhalten bezüglich des CIE-Weißgrades. D.h. größere Einsatzmengen führen zu keinem weiteren Weißgradaufbau mehr und können sich sogar negativ auf den CIE-Weißgrad auswirken. Dieses Sättigungsverhalten tritt bei Verwendung des Hexasulfotyps in

der Regel erst bei deutlich höheren Einsatzmengen, verglichen zum Tetrasulfotyp, auf. Dadurch können mit Hexasulfoflavonataufhellem generell höhere Weißgrade realisiert werden als mit Tetrasulfoflavonataufhellern. 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 CIELab-System sind.

[0005] Da die Vergrünung bei Hexasulfotypen erst bei relativ hohen Einsatzmengen auftritt, eignet sich der in Formel (I) gezeigte aber auch andere Hexasulfoflavonataufheller besonders zur Herstellung gestrichener, hochweißer Papiere. Die genauen Einsatzmengen, bei denen bei Tetra- bzw. Hexasulfoflavonataufhellem die Vergrünung eintritt, hängen von der Zusammensetzung der jeweiligen Streichfarbe, u.a. von deren Carriergehalt ab.

[0006] Beim Recycling von gestrichenen Papieren, z.B. bei der Wiederverwendung von gestrichenem Ausschuss in der Papierfabrik, wird das gestrichene Papier wieder aufgeschlagen, wobei der nicht faserfixierte Aufheller aus dem Strich zunächst in Lösung geht und teilweise auf Papierfasern aufzieht. In diesem Zusammenhang ist die gesteigerte Löslichkeit der Hexasulfoflavonataufheller nachteilig, da nicht faserfixierter Aufheller im Kreislaufwasser der Papiermaschine als anionischer Störstoff wirkt und die Wirkung von kationischen Papierchemikalien wie z.B. Retentionsmitteln oder Masseleimungsmitteln vermindert, so dass ein Mehrverbrauch dieser Papierchemikalien resultiert.

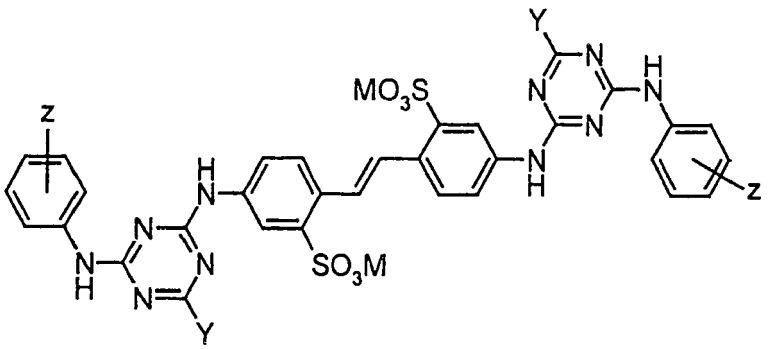
[0007] Es besteht daher der Wunsch nach verbesserten optischen Aufhellern zum Weißtönen von Streichfarben, insbesondere Papierstreichfarben, mit denen sich höhere Weißgrade als unter Verwendung üblicher Di- und Tetrasulfotypen, wie z.B. der in Formel (I) gezeigten, realisieren lassen, die aber andererseits beim Recycling gestrichener Papiere zu weniger Störstoffbelastung im Kreislaufwasser der Papiermaschine führen als Hexasulfotypen.

[0008] Dabei steht besonders die Aufhellung von Streichfarben auf Basis synthetischer Cobinder im Vordergrund. Natürliche Cobinder, insbesondere Stärke, sind aufgrund ihres Quellungsverhaltens bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten schlecht für Deckstriche bzw. Einfachstriche geeignet. Durch die Quellung wird beim Bedrucken des gestrichenen Papiers die Qualität des Druckbilds vermindert. Stärke wird daher als Cobinder bevorzugt in Vorstrichen bei mehrfach gestrichenen Papieren eingesetzt. während bei einfach gestrichenen Papieren bzw. Deckstrichen synthetische Cobinder bevorzugt sind. Bei Einfachstrichen bzw. Deckstrichen sind die Weißeansprüche im Allgemeinen höher als bei Vorstrichen.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine bestimmte Klasse von Bistriazinylflavonataufhellem mit 2 bzw. 4 Sulfogruppen diese Forderungen in hervorragender Weise in Streichfarbensystemen, die synthetische Cobinder enthalten, erfüllt.

[0010] In EP-A 192 600 ist beschrieben, dass sich bestimmte polyethylenglykolhaltige Aufhellerformulierungen besonders als Streichfarbenzusätze eignen. Jedoch werden lediglich Latex-Binder in Kombination mit natürlichen Cobindern für Streichmassen explizit verwendet.

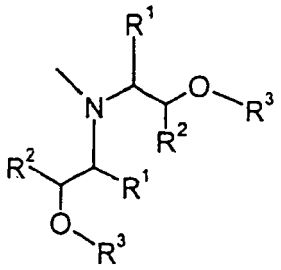
[0011] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von optischen Aufhellern der Formel (II),



(II)

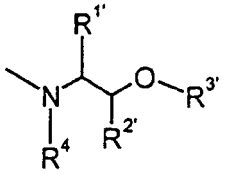
worin

Y ein Rest der Formel



(III)

oder



(IV)

bedeutet und

R^1 für C_1-C_6-Alkyl und

R^2 für H, oder

R^1 für H und

R^2 für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon

R^3 für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_3$ steht,

$R^{1'}$ für C_1-C_6-Alkyl und

$R^{2'}$ für H, oder

$R^{1'}$ für H und

$R^{2'}$ für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon

$R^{3'}$ für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH, $CH_2CH_2OCH_3$ sowie

R^4 für C_1-C_4-Alkyl stehen

Z H oder SO_3M bedeutet, wobei die Sulfogruppen in o-, m- oder p-Position stehen können und

M H oder ein Äquivalent eines Kations bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert ist durch die Reste C_1-C_4-Alkyl oder C_2-C_4-Hydroxyalkyl

zum Aufhellen von wässrigen Streichmassen enthaltend wenigstens einen Latex-Binder und wenigstens einen davon verschiedenen synthetischen Cobinder.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der synthetische Cobinder kein Latex-Binder.

[0013] Hinsichtlich des Aufhellers der Formel (II) kommen auch Mischungen der genannten Möglichkeiten für M in Frage.

[0014] Bevorzugt sind die optischen Aufheller der Formel (II) mit

R^1 = H,

R^2 = lineares C_1-C_6-Alkyl sowie

R3=H;

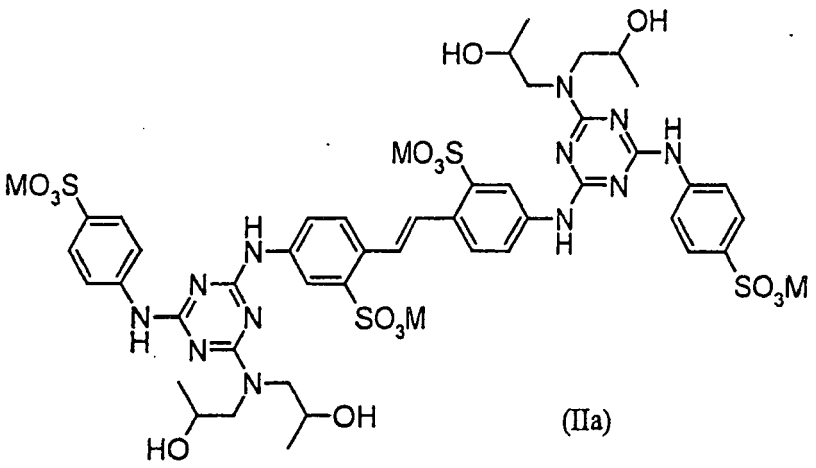
weiterhin die optischen Aufheller der Formel (II) mit

$R^{1'}$ = H,

$R^{2'}$ = lineares C_1-C_6-Alkyl sowie

$R^{3'}$ = H und R^4 = H, Methyl.

[0015] Besonders bevorzugt ist die Verwendung des optischen Aufhellers der Formel (IIa),



(IIa)

worin

M die oben angegebene Bedeutung hat.

[0016] Der besonders bevorzugte Aufheller der Formel (IIa) sowie verwandte Strukturen sind an sich bekannt. So beschreibt die GB-A 896 533 die Herstellung dieses Aufhellers sowie die Verwendung im Masse- und Leimpresseneinsatz zum Weißtönen von Papier.

[0017] Die erfindungsgemäß verwendeten Aufheller können dabei als wässrige Lösung, die im wesentlichen gelöste Aufhellersalze, Wasser und gegebenenfalls Stellmittel enthält, verwendet werden. Weiterhin können sie als wässrige carrierhaltige Formulierungen verwendet werden, die im wesentlichen gelöste Aufhellersalze, Wasser und Carriersubstanzen enthalten.

[0018] Möglich ist auch die Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Aufheller in fester Form, z.B. als Pulver oder Granulat. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Aufheller vor der Applikation der Streichfarbe in Lösung gehen. Der Löseprozess der Aufheller kann bei Verwendung von Pulver oder Granulat mit dem Ansetzen der Streichfarbe verbunden werden.

[0019] Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Aufheller erfolgt durch bekannte Methoden, wie sie z.B. in der GB-A 896 533 bzw. in der EP-A 860 437 beschrieben sind, beispielsweise aus ca. 2 mol Cyanurchlorid, ca. 1 mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure oder eines entsprechenden Salzes, ca. 2 mol Anilin, Sulfanilsäure oder eines entsprechenden Salzes sowie ca. 2-2,5 mol der dem Substituenten Y entsprechenden Amine . Nach Beendigung der Reaktion kann die Rohlösung des entsprechenden Aufhellers z.B. durch geeignete Membrantrennverfahren entsalzt und aufkonzentriert werden, wie sie z.B. in der EP-A-992 547 beschrieben sind. Bevorzugte Membrantrennverfahren sind die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse und die Elektrodialyse. Es ist aber auch möglich, den entstandenen Aufheller als Feststoff zu isolieren, z.B. durch Aussalzen oder Säurezusatz und Ausfällung als Farbsäure. Der entstandene Feststoff kann dann z.B. auf einer Filterpresse isoliert und durch Waschen optional weiter gereinigt werden.

[0020] Zur Herstellung der verwendungsgemäßen Aufheller-Präparation kann der Aufheller auch aus Lösung heraus

z.B. durch Sprühtrocknung in Form eines Pulvers isoliert werden, wobei gegebenenfalls vor der Trocknung noch weitere Zusätze wie Dispergiermittel, Entstaubungsmittel etc. zugesetzt werden.

[0021] Wässrige Präparationen können aus Rohlösungen, auf konzentrierten und entsalzten Lösungen oder aus wasserhaltigen Presskuchen hergestellt werden. Für besonders guten Weißgradaufbau ist es vorteilhaft, in die wässrigen Aufhellerpräparationen sogenannte Carriersubstanzen einzuarbeiten.

[0022] Vorzugsweise enthalten die wässrigen Aufhellerpräparationen

a) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Aufhellers der Formel (II),
b) 0 bis 30 Gew.-% Stellmittel
c) 0 bis 2 Gew.-% anorganische Salze und
d) 23 bis 90 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 95 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, beträgt.

[0023] Übliche Stellmittel sind z.B. Harnstoff, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propandiol, Glycerin, ε-Caprolactam, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt sind jeweils stellmittelfreie Präparationen.

[0024] Ebenfalls bevorzugt enthalten die wässrigen Aufhellerpräparationen:

a) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Aufhellers der Formel (II)
b) 1 bis 50 % Gew.-% wenigstens einer Carriersubstanz
c) 0 bis 2 Gew.-% anorganische Salze und
d) 3 bis 94 Gew.-% Wasser

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 95 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, beträgt.

[0025] Als Carriersubstanzen kommen generell 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 Polyvinylakohole sind solche mit einem Hydrolysegrad >85 %, bevorzugte Carboxymethylcellulosen solche mit einem Substitutionsgrad DS von >0,5. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole mit einem zahlenmittleren Molgewicht Mn von 200 bis 8000 g/mol.

[0026] Weiterhin kommen z.B. native, derivatisierte oder abgebaute Stärken, Alginate, Casein, Proteine, Polyacrylamide, Polyacrylsäuren, Hydroxyalkylcellulose sowie Polyvinylpyrrolidon in Frage.

[0027] Mit solchen Formulierungen können unabhängig vom Carriergehalt in der Streichfarbe in der Regel günstigere Weißgradaufbaukurven realisiert werden als mit carrierfreien Aufhellerpräparationen.

[0028] Zusätzlich können in den carrierfreien als auch carrierhaltigen Präparationen 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 entfemt wurden, enthalten sein.

[0029] In den carrierhaltigen Präparationen können zusätzlich noch Stellmittel zur Erhöhung der Löslichkeit und Lagerstabilität enthalten sein.

[0030] Die Herstellung der carrierfreien wässrigen Aufheller-Präparationen erfolgt dabei i.A. durch Einstellen einer Aufhellerlösung (roh oder membranfiltriert) mit einer Base auf einen neutralen bis schwach alkalischen pH-Wert, gegebenenfalls Zusatz und Auflösen eines oder mehrerer Stellmittel sowie gegebenenfalls Verdünnung mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration. Wird der Aufheller in Form eines wasserfeuchten Presskuchens eingesetzt, so wird eine bestimmte Menge Presskuchen in Wasser unter Basenzusatz, Rühren und gegebenenfalls erhöhten Temperaturen vollständig aufgelöst und gegebenenfalls durch weiteren Wasserzusatz auf die gewünschte Konzentration eingestellt.

[0031] Bevorzugte Basen hierfür sind Alkalihydroxide, zur Verdünnung wird demineralisiertes Wasser bevorzugt. Der eingestellte pH-Wert ist im Bereich von 7 bis 11, bevorzugt von 8 bis 10. Zum Auflösen sind Temperaturen von 25 bis 80°C üblich.

[0032] Die Herstellung der carrierhaltigen Präparationen erfolgt i.A. in analoger Weise, wobei zusätzlich die Carriersubstanz zu einem beliebigen Zeitpunkt des Herstellprozesses zugesetzt wird. Wird die Carriersubstanz in fester Form zugesetzt, so wird sie i.A. unter Rühren und gegebenenfalls erhöhten Temperaturen vollständig aufgelöst, so dass eine homogene Flüssigpräparation entsteht. Bevorzugt beträgt die Viskosität der carrrierhaltigen Präparationen bei Raumtemperatur <3000 mPas. Die übliche Lösetemperatur liegt im Bereich von 25 bis 100°C.

[0033] Konzentrierte, wässrige Aufhellerpräparationen werden üblicherweise durch den sogenannten E1/1-Wert charakterisiert. Dazu wird die Extinktion einer stark verdünnten Lösung der Präparation nach den üblichen und dem Fachmann bekannten Methoden der UV/Vis-Spektroskopie in einer 1cm-Küvette bei einer bestimmtem Wellenlänge bestimmt. Diese Wellenlänge entspricht dem langwelligen Absorptionsmaximum des jeweiligen Aufhellermoleküls. Bei Flavonataulhellem beträgt sie ca. 350 nm. Der E1/1-Wert entspricht dann dem fiktiven, auf eine 1-%ige Lösung hochgerechneten

Extinktionswert.

[0034] Die E1/1-Werte der erfindungsgemäß verwendeten Aufheller-Präparationen liegen bevorzugt zwischen 50 und 180, besonders bevorzugt zwischen 70 und 140.

[0035] Die erfindungsgemäß aufzuhellenden Streichmassen enthalten als Latex-Binder beispielsweise Latices auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat bzw. Vinylacetat. Diese Polymere können gegebenenfalls durch weitere Monomere wie Acrylnitril, Acrylamid, α,β- ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure bzw. Maleinsäure, Acrylate, Vinylester, Ethylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid etc. modifiziert sein. Generell kommen jedoch alle gebräulichen Latexbinder, die zur Herstellung von Papierstreichmassen verwendet werden, in Frage. Als davon verschiedene synthetische Cobinder enthalten die Streichmassen beispielsweise Carboxymethylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und/oder Polyvinylalkohol sowie synthetische Verdicker auf Acrylatbasis.

[0036] Bevorzugte Latexbinder sind solche auf Basis Styrol-Butadien. Bevorzugte synthetische Cobinder sind Polyvinylalkohole, insbesondere solche mit einem Hydrolysegrad von >85 %, und insbesondere einer Brookfield-Viskosität von 2-80 mPas (gemessen an einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20°C) Carboxymethylcellulosen, insbesondere solche mit einem Substitutionsgrad von >0,5, und insbesondere einer Brookfield-Viskosität von 5-5000 mPas (gemessen an einer 2%igen wässrigen Lösung bei 25°C) sowie Mischungen dieser beiden Substanzen.

[0037] Die erfindungsgemäß aufzuhellenden Streichmassen enthalten vorzugsweise weiterhin Weißpigmente.

[0038] Als Weißpigmente werden üblicherweise Calciumcarbonat in natürlicher oder gefällter Form, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Satinweiss, Aluminiumhydroxid und Bariumsulfat eingesetzt, oft auch in Form von Mischungen.

[0039] Als gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäß aufzuhellenden Streichmassen sind zunächst Dispergiermittel zu nennen. Üblich sind hier Polyacrylate, Polyphosphate bzw. Na-Citrat. Prinzipiell ist auch Polyasparaginsäure geeignet. Weitere mögliche Zuschlagsstoffe sind Vernetzer. Beispiele hierfür sind Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze, Glyoxal bzw. Ammonium-Zirkoniumcarbonat. Prinzipiell kommen auch Nassfestmittel auf Basis von Polyamidamin-Epichlorhydrinharzen, glyoxalierten Polyacrylamiden oder hydrophilierten Polyisocyanaten, wie z.B. in der EP-A-825 181 beschrieben, als Vernetzer in Frage. Schließlich sind als weitere mögliche Zuschlagsstoffe noch Entschäumer, Biozide, Komplexiermittel, Basen zur pH-Einstellung, Ca-Stearat, andere optische Aufheller als die der Formel (II) sowie Nuancierfarbstoffe zu nennen. Manchmal werden zur Hydrophobierung der Streichfarbe auch Oberflächenleimungsmittel zugesetzt. Beispiele hierfür sind Polymerlösungen auf Basis von Styrol- Acrylsäure, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Oligourethanen, sowie Polymerdispersionen auf Basis von Acrylnitril-Acrylat bzw. Styrol-Acrylat. Die letzteren sind z.B. in der WO-A-99/42490 beschrieben.

[0040] Die erfindungsgemäß aufzuhellenden Streichmassen enthalten den Latex-Binder vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-% und den synthetischen Cobinder in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Weißpigment der Streichmasse.

[0041] Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Streichmasse, d.h. eine wässrige Pigmentpräparation, enthaltend

- wenigstens ein Weißpigment
- wenigstens einen Latex-Binder
- wenigstens einen davon verschiedenen synthetischen Cobinder und
- wenigstens einen Aufheller der Formel (II).

[0042] Bevorzugt beträgt die Menge an Latex-Binder (gerechnet als Trockensubstanz) 3 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, unabhängig davon die Menge an Cobinder 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% und ebenfalls unabhängig davon die Menge an Aufheller der Formel (II) 0,025 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge an Weißpigment.

[0043] Es gelten die bevorzugten Ausführungsformen für Weißpigment, Latex-Binder, Cobinder, Aufheller und sonstige Zusätze, wie sie oben beschrieben sind.

[0044] Bevorzugt enthält die Streichmasse zusätzlich wenigstens ein Dispergiermittel, insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Weißpigment in der Streichmasse. Als Dispergiermittel kommt vorzugsweise Polyacrylsäure bzw. entsprechende Salze in Frage. Der Wassergehalt der Streichmasse beträgt bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Streichmasse.

[0045] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Streichmassen zur Herstellung gestrichener Papiere.

[0046] Die Streichmassen können dabei vorzugsweise einfach oder mehrfach mit allen dafür geeigneten Auftragsverfahren auf das Papier aufgetragen werden, wie z.B. mit Rakeln in verschiedenen Ausführungsformen, Luftbürste, Blade, Roll-Coater, Filmpresse, Gussstreichverfahren etc. Die Immobilisierung und Trocknung der Streichfarbe erfolgt üblicherweise zunächst durch kontaktlose Heißluft- und/oder IR-Trocknung, woran sich in der Regel noch eine Kontakttrocknung durch beheizte Walzen anschließt. Danach wird üblicherweise noch eine Satinage zur Verdichtung, Glättung bzw. Glanzbeeinflussung des gestrichenen Papiers z.B. mit einem Kalander durchgeführt.

[0047] Als ungestrichene Basispapiere bzw. Streichrohpapiere, Pappen und Kartons eignen sich prinzipiell aus ge-

bleichten bzw. ungebleichten, holzhaltigen bzw. holzfreien, altpapierhaltigen sowie deinkten Faserstoffen hergestellte Papiere, Pappen und Kartons. Diese können weiterhin mineralische Füllstoffe wie natürliche oder gefällte Kreide, Kaolin, Talkum bzw. Annaline enthalten. Die ungestrichenen Papiere, Pappen und Kartons können in der Masse und/oder Oberfläche geleimt sein, wodurch u.a. die Penetration und die Haftung der Streichfarbe beeinflusst werden. Übliche Masseleimungsmittel sind Alkylketendimer (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) bzw. eine Kombination aus Harzleim und Alaun, übliche Oberflächenleimungsmittel die schon oben genannten Polymerlösungen auf Basis von Styrol-Acrylsäure, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Oligourethanen, sowie Polymerdispersionen auf Basis von Acrylnitril-Acrylat bzw. Styrol-Acrylat. Zur Steuerung der gewünschten Weißeeigenschaften des resultierenden gestrichenen Papiers können die Basispapiere in Masse und/oder Oberfläche aufgehellt sein, wofür z.B. Flavonataufheller benutzt werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0048] 77,6 g eines membranfiltrierten wässrigen Konzentrats mit einem E1/1-Wert von 161 und einem pH-Wert von 8,5, das den Aufheller der Formel (IIa) als Na-Salz enthält, werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 22 g demineralisiertem Wasser versetzt und mit ca. 10-%iger Natronlauge auf pH 9,0 gestellt. Man erhält eine carrierfreie Aufhellerpräparation mit einem E1/1-Wert von 125 in Form einer gelbbräunlichen, homogenen Flüssigkeit. Dies entspricht einem Gehalt an (Ha) von ca. 23 Gew.-%.

Beispiel 2

[0049] 65,2 g eines membranfiltrierten wässrigen Konzentrats mit einem E1/1-Wert von 161 und einem pH-Wert von 8,5, das den Aufheller der Formel (IIa) als Na-Salz enthält, werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 31 g Polyethylenglykol 1550 (mittleres Molgewicht Mn 1550 g/mol) versetzt. Dazu wird das bei Raumtemperatur wachsartige Polyethylenglykol 1550 vor der Zugabe auf ca. 60°C erhitzt, dabei aufgeschmolzen, und als ca. 60°C heiße Flüssigkeit zugegeben. Man setzt weiterhin 3,5 g demineralisiertes Wasser zu und stellt den pH-Wert mit ca. 10-%iger Natronlauge auf 9,0. Die Präparation wird dann unter Rühren auf 50°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur verrührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine carrierhaltige Aufhellerpräparation mit einem E1/1-Wert von 105 in Form einer gelb-bräunlichen, fluoreszierenden, homogenen Flüssigkeit. Dies entspricht einem Gehalt an (Ha) von ca. 19 Gew.-%.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0050] Man verfährt wie in Beispiel 2, setzt jedoch einen anderen Aufhellertyp ein und verwendet folgende Mengen:

64,8 g eines membranfiltrierten wässrigen Konzentrats mit einem E1/1-Wert von 162 und einem pH-Wert von 8,6, das den Tetrasulfotyp-Aufheller der Formel (I) als Na-Salz enthält
31 g Polyethylenglykol 1550
4 g demineralisiertes Wasser.

[0051] Man erhält eine carrierhaltige Aufhellerpräparation mit einem E1/1-Wert von 105 und einem pH-Wert von 9,0 in Form einer gelb-bräunlichen, fluoreszierenden, homogenen Flüssigkeit. Dies entspricht einem Gehalt des Tetrasulfotyp-Aufhellers von ca. 18 Gew.-%.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

[0052] Man verfährt wie in Beispiel 1, setzt jedoch als Aufheller den Tetrasulfotyp der Formel (I) als Na-Salz ein.

[0053] Die Aufhellerpräparation besitzt einen E 1/1-Wert von 125. Dies entspricht einem Gehalt des Aufhellers von ca. 21 Gew.-%.

Anwendungsbeispiel 1:

[0054] Eine Papierstreichmasse wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

100 Teile Weißpigment (Kreide-Kaolin-Mischung)
6,5 Teile Baystal P7110 als Binder, gerechnet als Trockensubstanz (Styrol-Butadien-Latex der Polymerlatex GmbH)

1,5 Teile Finnfix 10 als synthetischen Cobinder (Carboxymethylcellulose der Firma Noviant)
0,25 Teile Polysalz® S als Dispergiermittel auf Basis von Polyacrylsäure (BASF AG) Wasser
10-%ige Natronlauge.

[0055] Die eingesetzte CMC Finnfix 10 hat einen Aktivgehalt von 98%. Die Brookfield-Viskosität einer 4%igen Lösung, gemessen bei 25°C, beträgt 50-200 mPas.

[0056] Man wählt die Wasser- und Natronlaugemenge so, dass ein Feststoffgehalt von 57 %. und ein pH-Wert von 9,0 resultiert.

[0057] Die Streichmasse wird in 10 Teile geteilt und je ein Teil mit 0,4 %, 0,8 %, 1,2 %, 1,6 % und 1,8 % der Aufhellerpräparation aus Beispiel 1 versetzt und dann 10 min verrührt. Die Zugabemengen beziehen sich dabei auf den Feststoffgehalt der Streichmasse. Zum Vergleich wird je ein Teil der Streichmasse auf dieselbe Weise mit gleichen Mengen der Aufhellerpräparation aus Beispiel 4 versetzt.

[0058] Die erhaltenen, aufgehellten Streichmassen werden mit einem Laborrakelgerät (Firma Erichsen, K-Control-Coater, Modell K 202) auf holzfreie Rohpapiere mit einem Flächengewicht von ca. 80 g/m^2 aufgetragen. Die gestrichenen Papiere werden 1 min bei 95°C auf einem Trockenzylinder getrocknet und danach für 3 h bei 23°C und 50 % relativer Feuchte gelagert. Die Messung der Parameter L*, a*, b* und die Ermittlung des CIE-Weißgrades wird sodann mit einem Weißgradmessgerät (Datacolor Elrepho 2000) vorgenommen.

[0059] Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

Tabelle 1: Aufhellerpräparation aus Bsp. 1 (E1/1 = 125)

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,4	101,80	94,12	0,81	-3,60
0,8	108,00	94,24	1,11	-4,89
1,2	111,50	94,34	1,26	-5,63
1,6	114,50	94,42	1,34	-6,25
1,8	116,10	94,46	1,37	-6,62

Tabelle 2: Aufhellerpräparation aus Beispiel 4 (E1/1=125)

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,4	102,10	94,11	0,74	-3,69
0,8	107,70	94,33	0,97	-4,81
1,2	110,04	94,43	0,98	-5,36
1,6	113,30	94,55	0,97	-5,96
1,8	113,50	94,60	0,90	-6,04

[0060] Man sieht, dass bei jeweils E1/1-gleichem Einsatz der erfindungsgemäß verwendete Aufheller in der Carboxymethylcellulose-haltigen Streichfarbe zu besseren CIE-Weißgradwerten führt als der aus Beispiel 4. Aus den a*-b*-Werten ist weiterhin zu entnehmen, dass beim nicht erfindungsgemäßen Tetratyp ab 1,6 % die Vergrünung einsetzt, während dies bei Verwendung des erfindungsgemäßen Aufhellers aus Beispiel 1 bis 1,8 % noch nicht zu erkennen ist.

Anwendungsbeispiel 2:

[0061] Man verfährt wie in Anwendungsbeispiel 1, setzt jedoch eine Polyvinylalkohol-haltige Streichmasse anderer Zusammensetzung ein und verwendet die carrierhaltigen Aufhellerpräparationen aus den Beispielen 2 und 3 mit jeweiligen Zuschlagsmengen von 0,8 %, 1,6 %, 2,4 % und 3,2 %, bezogen auf den Feststoffgehalt der Streichmasse.

[0062] Zusammensetzung der Streichmasse:

100 Teile Weißpigment (Kreide-Kaolin-Mischung)
7,5 Teile Baystal P 7110 als Binder, gerechnet als Trockensubstanz (Styrol-Butadien-Latex der Polymerlatex GmbH)
1 Teil Polyvinylalkohol als synthetischen Cobinder, gerechnet als Trockensubstanz 0,25 Teile Polysalz® S als Di-

spergiermittel (BASF AG)
Feststoffgehalt: 65 %, pH-Wert: 8,8.

[0063] Als Polyvinylalkohol wurde Polyviol LL 603 (Wacker-Chemie) eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine 20%ige wässrige Lösung eines Polyvinylalkohols mit Hydrolysegrad 88 %, die eine Brookfield-Viskosität von ca. 900 mPas bei 20°C aufweist.

[0064] Die Streichmasse wird in 8 Teile geteilt und je ein Teil mit den oben angegebenen Mengen der Aufhellerpräparationen aus den Beispielen 2 und 3 versetzt.

[0065] Die Weißgradparameter der erhaltenen Papiere sind in den Tabellen 3 und 4 dargestellt.

Tabelle 3: Aufhellerpräparation aus Beispiel 2 (E1/1 = 105)

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,8	97,90	94,30	1,15	-2,68
1,6	107,10	94,52	1,59	-4,59
2,4	111,50	94,62	1,83	-5,53
3,2	114,60	94,73	2,02	-6,16

Tabelle 4: Aufhellerpräparation aus Beispiel 3 (E1/1 = 105)

Menge (%)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
0,8	98,70	94,41	1,13	-2,79
1,6	104,50	94,55	1,27	-4,00
2,4	107,00	94,61	1,31	-4,52
3,2	109,70	94,73	1,42	-5,07

[0066] Man erkennt, dass die erfindungsgemäße Aufhellerpräparation aus Beispiel 2 in der Polyvinylalkohol-haltigen Streichfarbe ein deutlich verbessertes Aufbauverhalten bezüglich des CIE-Weißgrads zeigt, verglichen mit der nicht erfindungsgemäßen Präparation aus Beispiel 3.

Anwendungsbeispiel 3:

[0067] Man verfährt wie in Anwendungsbeispiel 1, setzt jedoch eine Polyvinylalkohol-haltige Streichmasse anderer Zusammensetzung ein und verwendet die Aufhellerpräparationen aus Beispiel 1 in Konzentrationen von 1 %, 4,5 % und 8 %, bezogen auf den Pigmentgehalt in der Streichmasse. Verwendeter Polyvinylalkohol war Polyviol® LL 603 (Wacker Chemie).

[0068] Zusammensetzung der Streichmasse:

100 Teile Kaolin
24 Teile Acronal® S 320 D (BASF AG)
8 Teile Polyvinylalkohol, gerechnet als Trockesubstanz
0,3 Teile Polysalz® s (BASF AG)
0,1 Teil NaOH

Wasser

[0069] Der Wassergehalt wird so gewählt, dass ein Feststoffgehalt von 50 % resultiert.

[0070] Die Streichmasse wird in 3 Teile und je ein Teil mit den oben angegebenen Mengen der Aufhellerpräparation aus Beispiel 1 versetzt.

[0071] Die Weißgradparameter der erhaltenen Papiere sind in Tabelle 5 dargestellt.

Anwendungsbeispiel 4:

[0072] Man verfährt wie in Anwendungsbeispiel 3, setzt jedoch in der Streichmasse statt 8 Teilen Polyvinylalkohol 8 Teile der Carboxymethylcellulose Finnfix® 10 (Noviant) ein.

[0073] Die Weißgradparameter der erhaltenen Papiere sind in Tabelle 5 dargestellt.

[0074] **Vergleichsbeispiel** (analog Beispiel C 1 der EP 192 600):

[0075] In eine wässrige Streichmasse werden 1 Teil, 4,5 Teile sowie 8 Teile (bezogen auf Pigment) der Aufhellerpräparation aus Beispiel 1 eingearbeitet. die Streichmasse hatte folgende Zusammensetzung:

100 Teile Kaolin
24 Teile Acronal® S 320 (BASF AG)
8 Teile Stärke, gerechnet als Trockensubstanz
0,3 Teile Polysalz® S (BASF AG)
0,1 Teil NaOH

Wasser

[0076] Der Wassergehalt wird so gewählt, dass ein Feststoffgehalt von 50 % resultiert.

[0077] Mit den so erhaltenen Streichmassen werden gemäß der in Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise Papiere ausgerüstet und ihre Weißgradparameter ernüttelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

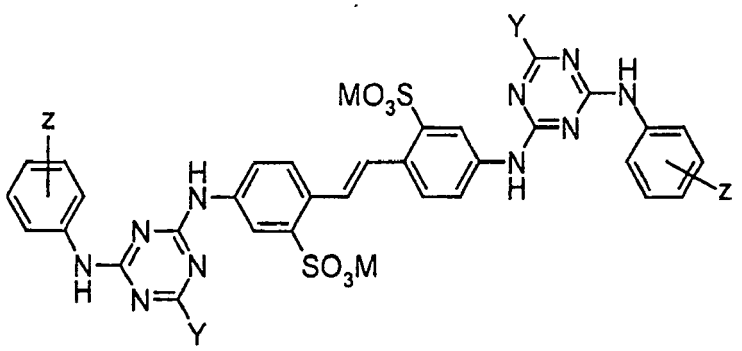
Tabelle 5: Aufhellerpräparation aus Beispiel 1 (E1/1 = 125)

Menge (% bezogen auf Pigment)	CIE-Weißgrad	L*	a*	b*
Anwendungsbeispiel 3 (Polyvinylalkohol-haltige Streichfarbe):				
1,0	106,10	94,10	1,29	-4,53
4,5	117,0	94,35	1,85	-6,81
8,0	120,6	94,43	1,97	-7,59
Anwendungsbeispiel 4 (CMC-haltige Streichfarbe):				
1,0	101,7	93,98	0,85	-3,60
4,5	109,2	94,16	1,17	-5,17
8,0	114,6	94,23	1,26	-6,34
Vergleichsbeispiel (Stärkehaltige Streichfarbe):				
1,0	98,3	93,93	0,67	-2,89
4,5	103,8	94,18	0,71	-3,98
8,0	107,4	94,45	0,38	-4,63

[0078] Es ist zu erkennen, dass die Aufhellerpräparation aus Beispiel 1 in einer Streichfarbe, die Polyvinylalkohol bzw. Carboxymethylcellulose als Cobinder enthält, zu deutlich höheren Weißgradwerten führt als in einer stärkehaltigen Streichfarbe mit gleichem Cobindergehalt.

Patentansprüche

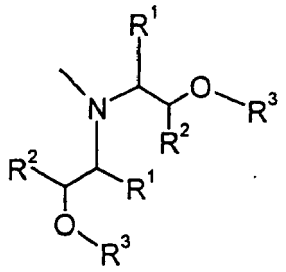
1. Verwendung von optischen Aufhellern der Formel (II)



(II),

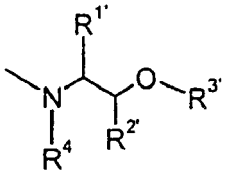
worin

Y ein Rest der Formel



(III)

oder



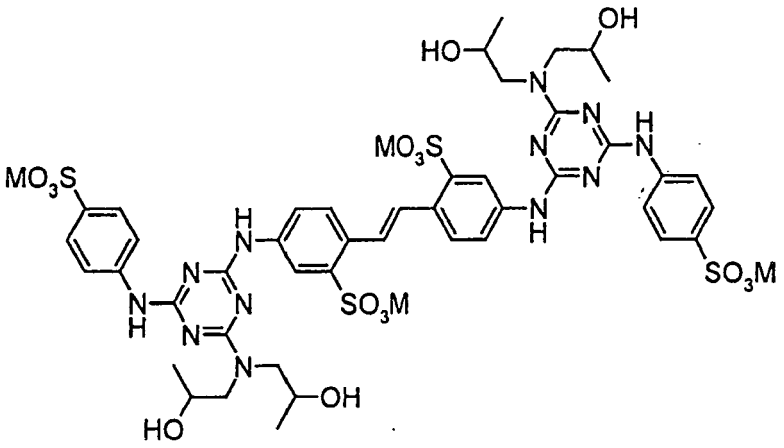
(IV)

bedeutet und

R^1 für C_1-C_6-Alkyl und
R^2 für H, oder
R^1 für H und
R^2 für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon
R^3 für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_3$ steht,
$R^{1'}$ für C_1-C_6-Alkyl und
$R^{2'}$ für H, oder
$R^{1'}$ für H und
$R^{2'}$ für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon
$R^{3'}$ für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_3$ sowie
R^4 für C_1-C_4-Alkyl stehen,
Z H oder SO_3M bedeutet, wobei die Sulfogruppen in o-, m- oder p-Position stehen können und
M H oder ein Äquivalent eines Kations bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert ist durch die Reste C_1-C_4-Alkyl oder C_2-C_4-Hydroxyalkyl,

zum Aufhellen von wässrigen Streichmassen enthaltend wenigstens einen Latex-Binder und wenigstens einen davon verschiedenen synthetischen Cobinder.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Aufheller der Formel (IIa) entspricht,



(IIa)

worin

M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Latex-Binder wenigstens ein Latex auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat oder Vinylacetat eingesetzt wird.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als synthetische Cobinder wenigstens Carboxymethylcellulose, Hydroxyallcylcellulose, Polyvinylalkohol oder synthetische Verdicker auf Acrylatbasis eingesetzt werden.

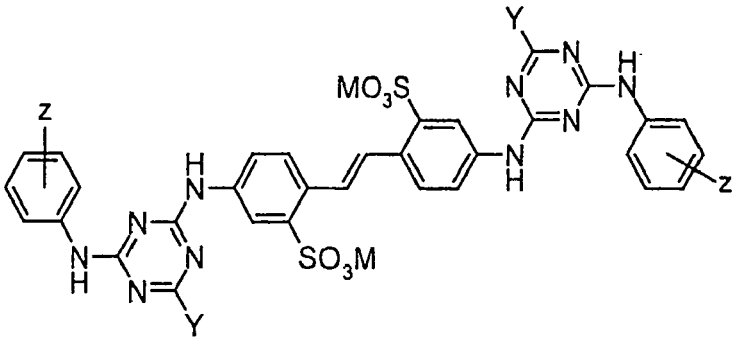
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Latex-Binder wenigstens ein solcher auf Basis von Styrol-Butadien und als synthetischer Cobinder wenigstens Carboxymethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol eingesetzt wird.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Streichmasse wenigstens ein Weißpigment enthält.

7. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Streichmasse den Latex-Binder in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, und den Cobinder in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge an Weißpigment, enthält.

8. Streichmasse enthaltend

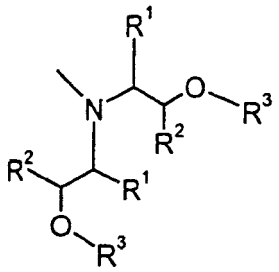
- wenigstens ein Weißpigment
- wenigstens einen Latex-Binder
- wenigstens einen davon verschiedenen synthetischen Cobinder und
- wenigstens einen Aufheller der Formel (II),



(II),

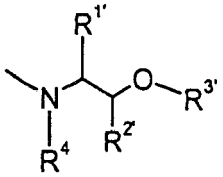
worin

Y ein Rest der Formel



(III)

oder



(IV)

bedeutet und

R^1 für C_1-C_6-Alkyl und
R^2 für H, oder
R^1 für H und
R^2 für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon
R^3 für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_3$ steht,
$R^{1'}$ für C_1-C_6-Alkyl und
$R^{2'}$ für H, oder
$R^{1'}$ für H und
$R^{2'}$ für C_1-C_6-Alkyl steht, und unabhängig davon
$R^{3'}$ für H, Methyl, Ethyl, CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_3$ sowie
R^4 für C_1-C_4-Alkyl stehen,
Z H oder SO_3M bedeutet, wobei die Sulfogruppen in o-, m- oder p-Position stehen können und
M H oder ein Äquivalent eines Kations bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Ca, Mg, Ammonium oder Ammonium, welches mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert ist durch die Reste C_1-C_4-Alkyl oder C_2-C_4-Hydroxyalkyl.

9. Streichmasse gemäß Anspruch 8, enthaltend

3 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% an Latex-Binder
0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% an Cobinder
0,025 bis 1 Gew.-% an Aufheller der Formel (II)

jeweils bezogen auf die Menge an Weißpigment.

10. Verwendung der Streichmasse gemäß Anspruch 8 zur Herstellung gestrichener Papiere.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 01 5669

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	GB 896 533 A (SANDOZ LTD) 16. Mai 1962 (1962-05-16) * Seite 1, Zeile 27 - Zeile 34; Anspruch 1 * -----	1-10	INV. D21H21/30
P,X	WO 02/097193 A (ROHRINGER PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); GRIENENBERGER MARC ROGER) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) * Zusammenfassung * * Seite 6, Absatz 3 * -----	1-10	
X	EP 0 835 906 A (CIBA GEIGY AG) 15. April 1998 (1998-04-15) * Seite 3, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 4 * * Beispiele 1,6 * -----	1-10	
X	US 6 165 973 A (BAKER RICHARD LEON) 26. Dezember 2000 (2000-12-26) * Zusammenfassung; Anspruch 18 * -----	1-10	
X	US 4 717 502 A (SCHMID HANS-RUDOLF [CH]) 5. Januar 1988 (1988-01-05) * Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 6, Zeile 30 * -----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D21H
D,X	& EP 0 192 600 A1 (SANDOZ AG [CH]; SANDOZ AG [DE]; SANDOZ AG [AT]) 27. August 1986 (1986-08-27) * Seite 5, Absatz 4 - Seite 10, Absatz 2 * -----	1-10	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	10. November 2006	Naeslund, Per

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 06 01 5669

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.

10-11-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 896533 A	16-05-1962	KEINE	
WO 02097193 A	05-12-2002	US 2004149410 A1	05-08-2004
EP 0835906 A	15-04-1998	AT 253616 T	15-11-2003
		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	06-05-1998
		DE 59710955 D1	11-12-2003
		ES 2208855 T3	16-06-2004
		ID 18530 A	16-04-1998
		JP 11043621 A	16-02-1999
		PT 835906 T	31-03-2004
		US 5976410 A	02-11-1999
		ZA 9709051 A	14-04-1998
US 6165973 A	26-12-2000	KEINE	
US 4717502 A	05-01-1988	DE 3502038 A1	24-07-1986
		EP 0192600 A1	27-08-1986
		JP 61174269 A	05-08-1986
		ZA 8600526 A	26-08-1987
EP 0192600 A1	27-08-1986	DE 3502038 A1	24-07-1986
		JP 61174269 A	05-08-1986
		US 4717502 A	05-01-1988
		ZA 8600526 A	26-08-1987

EPO FORM P0461

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

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

- EP 192600 A **[0010] [0074]**
- GB 896533 A **[0016] [0019]**
- EP 860437 A **[0019]**
- EP 992547 A **[0019]**
- EP 825181 A **[0039]**
- WO 9942490 A **[0039]**