



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
20.03.91 Patentblatt 91/12

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06L 3/12, C07C 69/76,**
C07C 255/50

②① Anmeldenummer : **80810378.2**

②② Anmeldetag : **08.12.80**

⑤④ **Optische Aufheller aus Bis-styrylbenzolverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

③⑩ Priorität : **13.12.79 CH 11040/79**
21.04.80 CH 3058/80

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.06.81 Patentblatt 81/25

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :
23.01.85 Patentblatt 85/04

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :
20.03.91 Patentblatt 91/12

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 023 026
EP-A- 0 023 027
EP-A- 0 032 254
CH-A- 389 585
CH-A- 416 078
CH-A- 465 548
DE-A- 2 647 179
DE-A- 2 652 891
DE-A- 2 929 599
JP-A- 7 525 877
US-A- 3 959 340

⑦③ Patentinhaber : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Guglielmetti, Leonardo, Dr.**
Wartenbergstrasse 6
CH-4103 Bottmingen (CH)

⑦④ Vertreter : **TER MEER - MÜLLER -**
STEINMEISTER & PARTNER
Mauerkircherstrasse 45
W-8000 München 80 (DE)

EP 0 030 917 B2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft optische Aufheller, bestehend aus zwei Bis-styrylbenzolverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und zur Herstellung dabei auftretenden Zwischenprodukte, Mittel enthaltend derartige optische Aufheller sowie die Verwendung dieser optischen Aufheller bzw. der sie enthaltenden Mittel zum optischen Aufhellen von organischen hochmolekularen Materialien.

Bis-styrylbenzolverbindungen und deren Verwendung als optische Aufheller für verschiedene Substrate sind aus der Literatur in großer Zahl bekannt, siehe dazu die CH-A-366 512, 382 709 388 294, 388 929, 389 585, 411 329, 416 078 und 465 548. Einige Einzelkomponenten, die in den erfindungsgemäßen zusammengesetzten optischen Aufhellern enthalten sind, sind in den genannten Druckschriften geoffenbart wie z.B. 1,4-Bis-(2-, 3- oder 4-cyanostyryl)benzol oder 1,4-Bis-(4-methoxycarbonylstyryl)benzol. Einige dieser Verbindungen sind auch im Handel erhältlich. Ferner sind Gemische von 1,4-Bis-styrylbenzolverbindungen bekannt, die aus drei Komponenten bestehen, nämlich aus etwa 50% einer asymmetrisch substituierten und je etwa 25% von zwei verschiedenen symmetrisch substituierten Bis-styrylbenzolverbindungen. Derartige Gemische entstehen rein statistisch beim Umsetzen von einem Mol Terephthalaldehyd mit einem Gemisch von je einem Mol von zwei gegebenenfalls substituierten Benzylphosphonaten.

Weiter sind Gemische aus zwei oder mehreren symmetrisch substituierten Bis-styrylbenzolen bekannt, die durch einfaches Mischen von reinen symmetrischen Verbindungen erhalten werden können.

Die Verwendung von eben beschriebenen Gemischen als optische Aufheller für verschiedene organische Substrate, vor allem aus Polyester, ist ebenfalls bekannt, siehe dazu die CH-A-366 512, 382 709, 416 078 und 465 548.

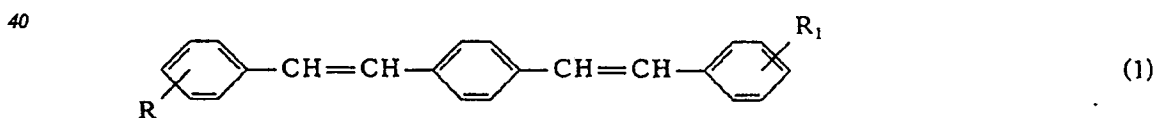
Weitere Gemische aus drei Bis-styrylbenzolverbindungen sind aus den CH-A-366 512 und 382 709 bekannt. Solche Gemische werden durch gleichzeitige Umsetzung von Terephthalaldehyd mit einem Gemisch aus 50-98, besonders 80-87%, eines substituierten Benzylphosphonates und 50-2, besonders 20-3% eines solchen vom ersten verschieden substituierten Benzylphosphonates erhalten.

Diese genannten bekannten Dreikomponenten-Gemische können aber, bedingt durch das Herstellungsverfahren, höchstens etwa 50% der jeweiligen asymmetrisch substituierten Bis-styrylbenzolverbindung enthalten.

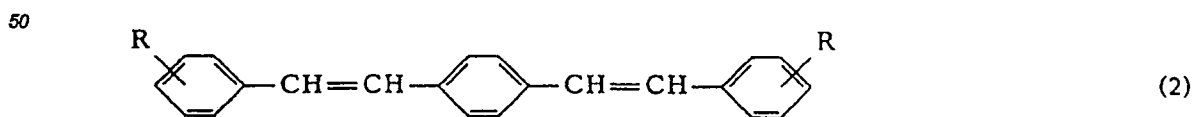
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein optischer Aufheller, bestehend aus 51-99 Gew.-%, vorzugsweise 80-99 Gew.-%, insbesondere 90-99 Gew.-%, einer asymmetrisch substituierten 1,4-Bis-styrylbenzolverbindung und 49-1 Gew.-%, vorzugsweise 20-1 Gew.-%, insbesondere 10-1 Gew.-% einer symmetrisch substituierten 1,4-Bis-styrylbenzolverbindung bedeutend höhere Aufhelleffekte zu erzielen imstande ist als die bekannten entsprechenden Einzelverbindungen und die oben erwähnten Mischungen.

Außerdem kann dieser zusammengesetzte Aufheller sehr gut durch das neue erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden.

Der erfindungsgemäße optische Aufheller besteht aus 51-99 Gew.-% einer unsymmetrisch substituierten Verbindung der Formel



45 worin R und R₁ gleich oder verschieden sind, worin für den Fall, daß R und R₁ gleich sind, R₁ eine andere Position im Phenylring, an den es gebunden ist, besetzen muß als R in seinem Phenylring und worin R und R₁ unabhängig voneinander CN oder eine gegebenenfalls substituierte Carbonsäureestergruppe bedeuten, und 49-1 Gew.-% einer symmetrisch substituierten Verbindung der Formel

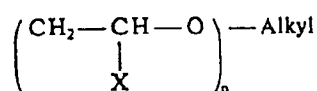


55 worin R die obige Bedeutung hat und beide R in ihren Phenylringen an die gleiche Position gebunden sind mit der haßgabe, daß beide R in der Formel (2) mit p,p' Mellung stehen

Die Bis-styrylbenzol-Verbindung (1) muß also in jedem Fall unsymmetrisch substituiert sein. Vorzugsweise sind die Substituenten R und R₁, unabhängig davon, ob sie gleich oder verschieden sind, an verschiedene Posi-

tionen des jeweiligen Phenylringes gebunden. Die Verbindung (2) ist sowohl hinsichtlich Substituent R als auch hinsichtlich seiner Stellung symmetrisch.

Unter den Carbonsäureestergruppen sind solche der Formel-COOY bevorzugt, worin Y Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Aralkyl, insbesondere Phenylalkyl, vor allem Benzyl, Carbalkoxyalkyl, Cyanoalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, wobei alle vorstehend genannten zusammengesetzten Alkylgruppen in jedem Alkylteil 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen können; Propargyl, Tetrahydrofurfuryl oder eine Gruppe der Formel

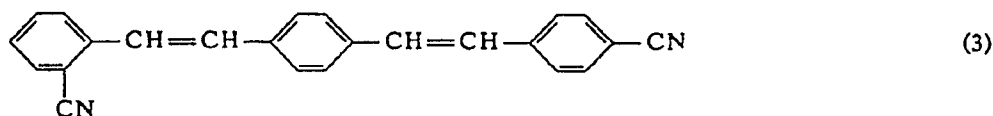


bedeutet, wobei in der letztgenannten Gruppe X für Wasserstoff oder Methyl und n für eine Zahl zwischen 1 und 4 stehen und die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Unter Halogen ist Chlor, Brom und Fluor, insbesondere Chlor oder Brom zu verstehen. Die Substituenten Halogenalkyl und Hydroxyalkyl können ein oder mehrere Halogenatome bzw. eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten.

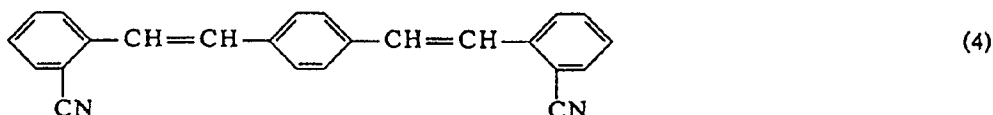
Besonders bevorzugt steht Y für Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und Benzyl, vor allem für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Alle Alkylgruppen, die zusammengesetzten Gruppen (die den Substituent Y bilden) angehören, weisen bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf.

Besonders gute Eigenschaften weisen erfindungsgemäße optische Aufheller, in denen in den Einzelkomponenten R und R₁ gleich sind und jeweils CN bedeuten, auf.

Von besonderem praktischen Interesse sind die optischen Aufheller bestehend aus 51-99 Gew.-% der Verbindung der Formel



und 49-1 Gew.-% der Verbindung der Formel



Besonders wertvolle Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen optischen Aufheller auf, wenn sie aus 70-99, insbesondere 80-99, vor allem aber 90-99 Gew.-% der unsymmetrisch substituierten Verbindung, z.B. der Formel (1) bzw. (3), und 30-1, insbesondere 20-1, vor allem aber 10-1 Gew.-% der symmetrisch substituierten Verbindung, z.B. der Formel (2) bzw. (4), bestehen.

Besonders hervorzuheben ist daher der optische Aufheller, bestehend aus 90-99 Gew.-% der Verbindung der Formel (3) und 10-1 Gew.-% der Verbindung der Formel (4).

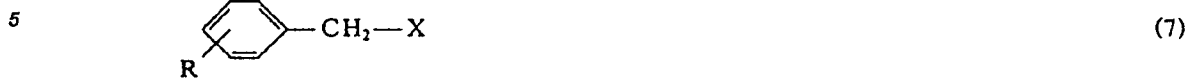
Alle Prozentangaben in dieser Anmeldung beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller werden nach einem neuen Verfahren hergestellt, das ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist.

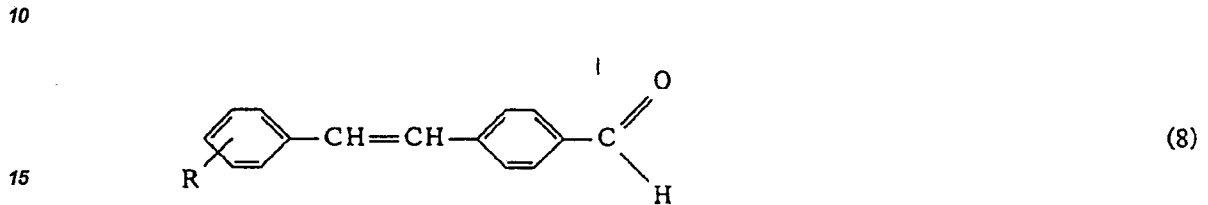
Bei der Diskussion der bekannten Bis-styrylbenzole und der bekannten Mischungen davon wurden auch bereits die Verfahren diskutiert, die zu derartigen Mischungen (statistische Mischungen aus 3 Komponenten) führen. Ferner ist aus der DE-A-2 647179 bekannt, wie man 2'-Cyanostilben-4-aldehyd, das im erfindungsgemäßen Verfahren als Zwischenprodukt auftritt, mit Hilfe einer vielstufigen Synthese rein erhalten kann. Siehe in dieser Druckschrift Seite 25, letzter Absatz bis Seite 27, erster Absatz: Herstellung der Ausgangsverbindung (3).

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen optischen Aufheller aus zwei Einzelkomponenten durch ein sehr einfaches Syntheseverfahren hergestellt werden können.

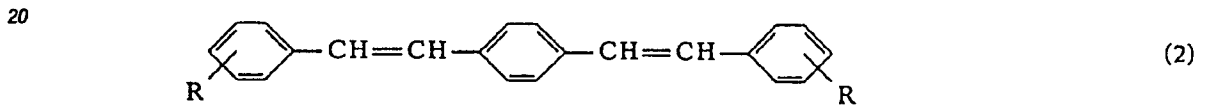
Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Terephthalaldehyd in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einer Verbindung der Formel



zu einem Gemisch der Verbindungen der Formeln



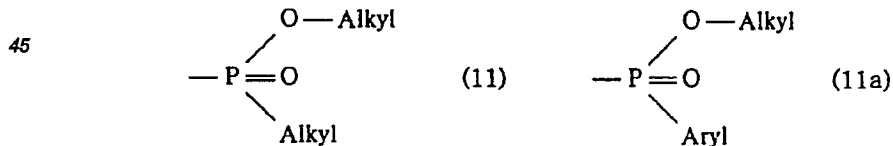
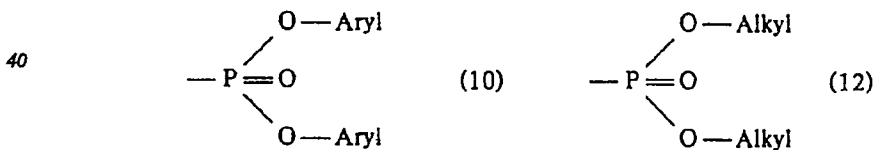
und



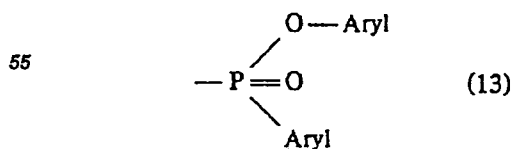
25 umsetzt und dieses Gemisch dann weiter in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einer Verbindung der Formel



35 zu dem Aufheller bestehend aus den Verbindungen (1) und (2) umsetzt, wobei R und R₁ die in Formeln (1) und (2) angegebenen Bedeutungen haben und die dort angegebenen Bedingungen bezüglich ihrer Stellungen in den Phenylringen erfüllen müssen und wobei X und Y gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander einen Rest der Formel



50 oder

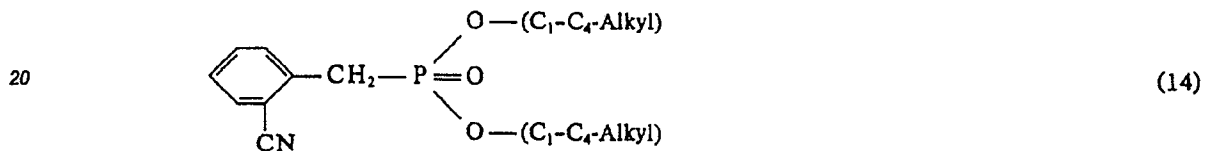


bedeuten, und wobei das Mengenverhältnis zwischen Terephthalaldehyd und der Verbindung der Formel (7) so gewählt wird, daß das Verhältnis zwischen symmetrischer und unsymmetrischer Komponente im Endprodukt im oben für die Verbindungen der Formeln (1) und (2) angegebenen Bereich liegt.

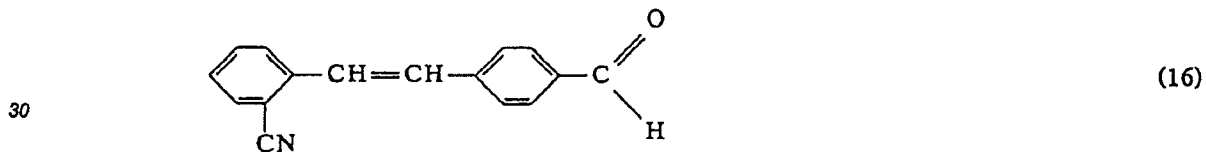
Das Mengenverhältnis zwischen Terephthalaldehyd und der Verbindung der Formel (7) richtet sich also danach, welches Mengenverhältnis im endgültigen Gemisch von unsymmetrisch und symmetrisch substituierten Bis-styrylbenzolen erwünscht ist. Dementsprechend kann das Mengenverhältnis zwischen dem Monoaldehyd (8) und der damit reagierenden Verbindung der Formel (9) angepaßt werden. Auf diese Weise kann jedes oben für die Verbindungen der Formeln (1) und (2) definierte Mengenverhältnis durch die Wahl der Mengenverhältnisse in den Ausgangsprodukten eingestellt werden. Der Gehalt an Monoaldehyd (8) in der Reaktionsmischung kann analytisch leicht ermittelt werden.

Bevorzugt wird die Umsetzung mit Verbindungen der Formeln (7) bzw. (9) durchgeführt, in denen X und Y jeweils eine Gruppe der Formel (12) bedeuten. In den Formeln (10) bis (13) bedeutet Alkyl vorzugsweise eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder die Benzylgruppe und Aryl vorzugsweise Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit Chlor, Methyl oder Methoxy.

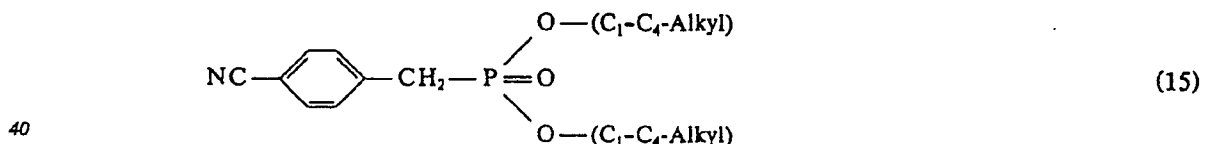
Eine bevorzugte Umsetzung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel



25 zu einem Gemisch der Verbindungen der Formel



35 und der Formel (4) umgesetzt und das erhaltene Gemisch anschließend mit Verbindung der Formel



zu den erfindungsgemäßen optischen Aufhellern bestehend aus den Verbindungen der Formeln (3) und (4) umgesetzt.

45 Die Umsetzung von Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel (7) bzw. mit einer Verbindung der Formel (14) (erste Stufe) wird in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels, das als Protonenakzeptordient, durchgeführt. Als derartige Kondensationsmittel kommen anorganische oder organische Basen in Betracht, z.B. Hydroxide, Hydride, Alkoxide und Amide der Alkali- oder Erdalkalimetalle, monomere oder polymere stark basische Amine und Harzaustauscher der OH-Reihe in Frage. Von besonderer praktischer Bedeutung sind Natrium- und Kaliumhydroxid und Natriummethylat. Auch ein Gemisch verschiedener Basen kann verwendet werden. Die Menge an einzusetzendem Kondensationsmittel bewegt sich in weiten Grenzen. Vorteilhaft verwendet man die äquivalente Menge, es kann jedoch auch ein Überschuß verwendet werden. Auch die zweite Stufe (Umsetzung des Gemisches aus Monoaldehyd und symmetrischer Bis-styrylbenzolverbindung) wird in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels durchgeführt.

55 Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel durchgeführt. Als solche Lösungsmittel kommen apolare und dipolare aprotische und protische Lösungsmittel wie z.B. Hexan, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Chlorbenzol usw.; Formamid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril, Dimethylsulfoxid usw.; Methanol, Äthanol, Isopropanol, Hexanol usw.

in Betracht. Auch in Wasser oder in Wasser enthaltenden Gemischen in Gegenwart oder Abwesenheit von Phasentransferkatalysatoren läßt sich das Verfahren der Erfindung durchführen.

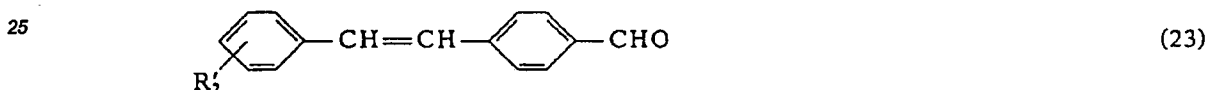
Die erste Stufe wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel, in welchem die entstehenden Monoaldehyde der Formeln (8) bzw. (16) wenig löslich sind, wie z.B. in Methanol, Äthanol, Hexan oder Toluol, durchgeführt.
 5 Die entstehenden Aldehyde fallen während der Umsetzung zusammen mit den symmetrischen Verbindungen der Formeln (2) bzw. (4) aus und können durch Filtration isoliert oder vorzugsweise ohne Isolierung weiter umgesetzt werden. Werden die erhaltenen Gemische isoliert, dann werden sie vorzugsweise ohne Reinigung weiter eingesetzt.

Die Umsetzung der Monoaldehyde der Formeln (8) bzw. (16), als Gemische zusammen mit den symmetrischen Verbindungen der Formeln (2) bzw. (4), mit einer Verbindung der Formel (9) bzw. (15) oder (14) (zweite Stufe) wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel, in welchem die Monoaldehyde teilweise oder vollständig löslich sind, durchgeführt. Als solche Lösungsmittel kommen aprotische dipolare Lösungsmittel wie z.B. Dimethyl- und Diäthylformamid und Dimethylsulfoxid in Frage.

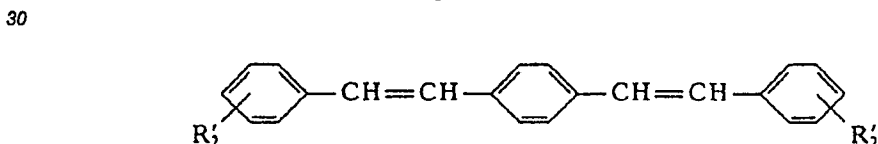
Die Reaktionstemperatur bewegt sich in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel in weiten Grenzen und kann leicht durch Vorversuche ermittelt werden. Die erste Stufe wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 30°C durchgeführt. Für die zweite Stufe kommen vor allem Temperaturen zwischen 20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 30°C und 50°C in Betracht.

Die als Ausgangsprodukte eingesetzten Verbindungen der Formeln (7) und (9) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren (siehe z.B. DE-A-1 921 466, GB-A-920 988 und 929 436) oder gemäß nachfolgendem Beispiel 14 (Herstellung des Ausgangsproduktes) hergestellt werden.

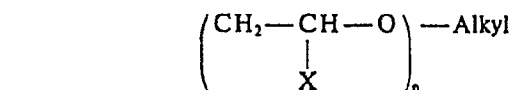
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der als Zwischenprodukte auftretenden Stilbenaldehyde der Formel



im Gemisch mit Stilbenverbindungen der Formel



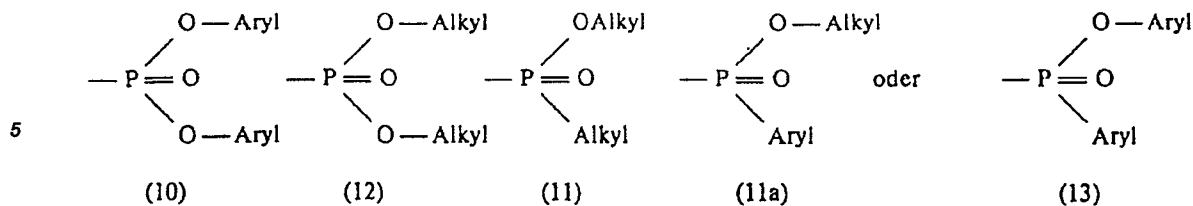
35 worin R₂' Cyano oder eine Carbonsäureestergruppe, insbesondere eine solche der Formel -COOY bedeutet, worin Y Alkyl, Halogenalkyl, Arylalkyl, Carbalkoxyalkyl, Cyanoalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, wobei alle vorgenannten Alkylgruppen und Alkylteile in zusammengesetzten Gruppen jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen ; Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, Propargyl, Tetrahydrofurfuryl oder eine Gruppe der Formel



45 darstellt, worin X für Wasserstoff oder Methyl und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 stehen und die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel



55 in einem Lösungsmittel, in dem der Stilbenaldehyd schwer löslich ist und in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels umgesetzt, worin X' einen Rest der Formel



10 bedeutet. Zur Isolierung des Stilbenaldehyds aus dem erhaltenen Gemisch kann man den Aldehyd durch gegebenenfalls mehrmalige Umkristallisation oder durch Chromatographie abtrennen.

Die Umsetzung wird in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels in einem Lösungsmittel durchgeführt, in dem die Stilbenaldehyde schwer löslich sind. Beispiele für derartige Kondensationsmittel und Lösungsmittel sind weiter oben bei der Beschreibung der ersten Stufe des Verfahrens zur Herstellung der Aufhellermischungen angegeben. Bevorzugte Temperaturbereiche und bevorzugte Verbindungen der Formel (24) entsprechen jenen für die genannte erste Stufe beschriebenen. Die Reinigung der Aldehyde erfolgt zweckmäßig durch Chromatographie, z.B. Säulenchromatographie oder bevorzugt durch Umkristallisation, wenn nötig durch mehrfache Umkristallisation, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivkohle oder Bleicherde. Als Lösungsmittel für die Umkristallisation ist Dioxan bevorzugt.

20 Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelangt man auf sehr einfache Weise in einer Stufe zu den genannten Stilbenaldehyden, während man gemäß DE-A-2 647179 (siehe weiter oben) nur über eine komplizierte, vielstufige Synthese zu Stilbenaldehyden kommt.

Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller werden zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien verwendet.

25 Hierfür seien beispielsweise, ohne daß durch die nachfolgende Übersicht irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt :

I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien :

30 a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d.h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pflöpfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte oder durch Modifizierung reaktionsfähiger Gruppen erhaltene Produkte, beispielsweise Polymerisate auf Basis von α, β -ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten solcher Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z.B. Acrylestern, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylamiden und deren

35 Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Äthylen, Propylen, Styrole oder Diene, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z.B. Vinylchlorid, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid),

40 b) Polymerisationsprodukte, die durch Ringöffnung erhältlich sind, z.B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Polymere, die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind, wie Polyäther oder Polyacetale,

45 c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wie beispielsweise Polyester, insbesondere gesättigte (z.B. Äthylenglykolterephthalsäure-Polyester) oder ungesättigte (z.B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alkohole, wie z.B. Alkydharze) Polyester, Polyamide (z.B. Hexamethyldiamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, deren Vorkondensate und Analoga, Polycarbonate, Silicone,

d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxidharze.

50 II. Halbsynthetische organische Materialien, z.B. Celluloseester verschiedener Veresterungsgrade (sogenanntes 2½-Acetat, Triacetat) oder Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Baumwolle, Wolle, Leinen, Seide, natürliche Lackharze, Stärke, Casein.

55 Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Sie können andererseits in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d. h. beispielsweise als vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Platten, Profile, Spritzgußformlinge, verschiedenartige Werkstücke, Schnitzel, Gra-

nulate oder Schaumstoffe, ferner als vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Überzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder als vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden, Fasern, Flocken, Drähte. Die besagten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten homogenen oder inhomogenen Verteilungsformen, wie z.B. als Pul-

5

ver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, Pasten oder Wachse vorliegen.
Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden (verstreckt oder unverstreckt), Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde oder als textile Gewebe oder textile Verbundstoffe, Gewirke sowie als Papiere, Pappen oder Papiermassen vorliegen.

10

Den erfindungsgemäß anzuwendenden Aufhellern kommt vor allem Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu. Sofern Fasern, welche als Stapelfasern oder Endlosfäden, in Form von Strangen, Geweben, Gewirken, Vliesen, beflochten Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können, erfindungsgemäß optisch aufzuhellen sind, geschieht dies mit Vorteil in wäßrigem Medium, worin die betreffenden Verbindungen in feinverteilter Form (Suspensionen, sogenannten Mikrodispersionen, gegebenenfalls Lösungen) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispergier-, Stabi-

15

lisier-, Netz- und weitere Hilfsmittel zugesetzt werden.
Bei der Applikation kann man in neutralem, alkalischem oder saurem Bade arbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C), durchgeführt. Für die erfindungsgemäße Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Ausziehfarbverfahren in Färbemas-

20

schinen) praktiziert wird.
Die optischen Aufheller gemäß vorliegender Erfindung können ferner den Materialien vor oder während deren Verformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien (z.B. Einwalzen in Polyvinylchlorid in der Hitze) oder Formkörpern der Preßmasse oder Spritz-

25

gußmasse beifügen.
Sofern die Formgebung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien durch Spinnverfahren bzw. über Spinnmassen erfolgt, können die optischen Aufheller nach folgenden Verfahren appliziert werden :

30

- Zugabe zu den Ausgangssubstanzen (z.B. Monomeren) oder Zwischenprodukten (z.B. Vorkondensaten, Präpolymeren), d. h. vor oder während der Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition,
- Aufpudern auf Polymerisatschnitzel oder Granulate für Spinnmassen,
- Badfärbung von Polymerisatschnitzeln oder Granulaten für Spinnmassen,
- Dosierte Zugabe zu Spinnmelzen oder Spinnlösungen,
- Applikation auf Spinnkabel vor dem Verstrecken.

35

Die erfindungsgemäßen optischen Aufheller können beispielsweise auch in folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden :

40

a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z.B. Weißpigmenten) oder als Zusatz zu Färbädern, Druck-, Ätz- oder Reservepasten, ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Ätzdrucken,

45

b) in Mischungen mit sogenannten «Carriern», Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),

50

c) in Mischung mit Vernetzern, Appreturmitteln (z.B. Stärke oder synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzausrüstungen (z.B. Knitterfest-Ausrüstungen wie «wash-and-wear», «permanent-press», «noniron»), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablöse («anti-soiling»)- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobiellen Ausrüstungen,

55

d) Einarbeiten der optischen Aufhellmittel in polymere Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelöster oder dispergierter Form für Anwendung z.B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder,

60

e) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z.B. Aspektverbesserung von Seifen, Waschmitteln, Pigmenten),

65

f) in Spinnbadpräparationen, d. h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser,

70

g) in Mitteln zum optischen Aufhellen von hochmolekularen organischer Materialien der vorstehend angegebenen Zusammensetzungen, welche Mittel gegebenenfalls übliche Formulierungszusätze und/oder gegebenenfalls weitere optische Aufheller aus anderen Aufhellerklassen enthalten,

h) als Scintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie z.B.B. für elektrophotographische

Reproduktion und Supersensibilisierung,
j) je nach Substitution als Laser-Farbstoffe.

Derartige Mittel, die die erfindungsgemäßen optischen Aufheller enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

5 Als übliche Formulierungszusätze kommen z.B. verschiedenste Hilfs- und Coupiermittel, wie z.B. wasserfreies Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Alkalimetallphosphate, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat und Natrium- oder Kaliumtripolyphosphate oder Alkalimetallsilicate in Betracht. Aber auch wäßrige Formulierungen fallen unter die erfindungsgemäßen Mittel, z.B. auch die Applikationslösungen, mit denen Textilfasern optisch aufgehellt werden und die
10 die üblichen Zusätze enthalten.

Besonders bevorzugt im Rahmen der erfindungsgemäßen Mittel sind solche, die neben einem auf dem zu behandelnden Substrat eine grünliche bis bläuliche Nuance hervorrufenden erfindungsgemäßen optischen Aufheller (z.B. Mischungen aus den Verbindungen (1) und (2), (3) und (4) zusätzlich noch einen optischen Aufheller enthalten, der auf dem zu behandelnden Substrat eine rötliche Nuance hervorruft.

15 Derartige Kombinationen haben den Vorteil, daß dadurch auf Textilfasern, vor allem auf Polyesterfasern ein besonders schöner neutraler Weißton von hoher Brillanz erzielt werden kann.

Sehr vorteilhaft sind daher Mittel, die einen optischen Aufheller bestehend aus den Verbindungen (3) und (4) oder aus anderen Mischungen einer symmetrischen und unsymmetrischen Komponente, aus denen die erfindungsgemäßen Aufheller bestehen und zusätzlich einen optischen Aufheller aus der Klasse der Naphthalimide, Bis-benzoxazolyl-äthylene, Bis-benzoxazolyl-thiophene, Stilbenylbenzoxazole, Naphthotriazol-2-ylstilbene (bekannt aus den DE-A-2 539 537 und 2 539 461) oder der Cumarine, z.B. der
20 3-Phenyl-7-pyrazolylcumarine, der 3-Pyrazolyl-7-v-triazolylcumarine oder der 3-v-Triazolylcumarine (bekannt aus den CH-A-566 359 und 592 189), enthalten, insbesondere solche, die als Aufheller-Aktivsubstanz 5-90 Gew.-%, insbesondere 30-70 Gew.-%, eines auf dem behandelten Substrat eine grünliche bis bläuliche Nuance hervorrufenden, erfindungsgemäßen optischen Aufheller (z.B. Mischungen aus den Verbindungen (1) und (2), (3) und (4) und 95-10 Gew.-%, insbesondere 70-30 Gew.-% eines optischen Aufhellers, der auf dem behandelten Substrat eine rötliche Nuance hervorruft, enthalten, wobei der letztere Aufheller vorzugsweise einer aus den oben genannten Klassen ist.

Besonders geeignet in erfindungsgemäßen Mitteln als Aufheller, die eine rötliche Nuance hervorrufen, sind
30 solche aus der Klasse der Naphthotriazolylstilbene und der Triazolylcumarine.

Beispiele für Aufheller, die eine rötliche Nuance hervorrufen und die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, sind unter anderen :

2,5-Bis-(benzoxazol-2-yl)-thiophen, 4-(5-Methylbenzoxazol-2-yl)-4'-carbomethoxystilben,
1-Methyl-5-methoxynaphthalimid,
35 3-Phenyl-7-(4-phenyl-5-methyl-v-triazol-2-yl)cumarin,
3-(4-Chlorpyrazol-1-yl)-7-(4-phenyl-5-methyl-v-triazol-2-yl)cumarin sowie insbesondere
3-(2-Phenyl-v-triazol-4-yl)-7-methoxycumarin und
4-(Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-4'-carbäthoxystilben.

Besonders bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen optischen Aufhellern Substrate aus Polyester
40 aufgehellt, insbesondere Textilmaterialien aus Polyester.

Wird das Aufhellverfahren mit Textilbehandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so kann die kombinierte Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate erfolgen, welche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, daß der gewünschte Aufhelleffekt erreicht wird.

45 In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen. So verfährt man beispielsweise bei einer optischen Aufhellung einer Reihe von Fasersubstraten, z.B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemäßen Aufhellern zweckmäßig in der Weise, daß man diese Fasern mit den wäßrigen Dispersionen (gegebenenfalls auch Lösungen) der Aufhellmittel bei Temperaturen unter 75° C, z.B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es sich im allgemeinen empfiehlt, daß Fasermaterial vorher noch bei mäßig erhöhter Temperatur, z.B. bei mindestens 60°C bis etwa 130°C zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C, beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Belandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang
55 zusammengelegt werden.

Die Menge der erfindungsgemäß zu verwendenden optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzu-

hellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z.B. solchen von 0,001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent und gegebenenfalls bis zu etwa 2 Gewichtsprozent zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,01 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

In den nachfolgenden Beispielen sind Teile, soweit nicht anders angegeben, immer Gewichtsteile und Prozen-
te immer Gewichtsprozen-
te.

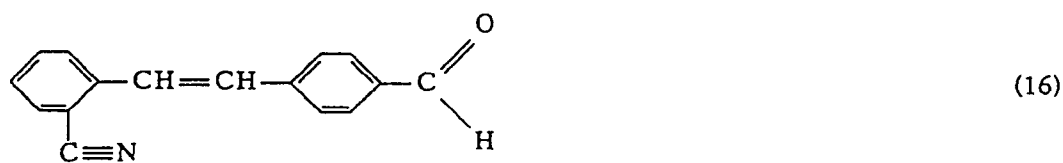
Beispiel 1

53,6 g Terephthalaldehyd werden in 300 ml absolutem Äthanol suspendiert und bei 20 bis 25°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 15 Minuten mit 144 g einer 30%igen methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt. Es entsteht eine fast klare Lösung, die bei 20 bis 25°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 20 Minuten mit 102 g des Phosphonates der Formel

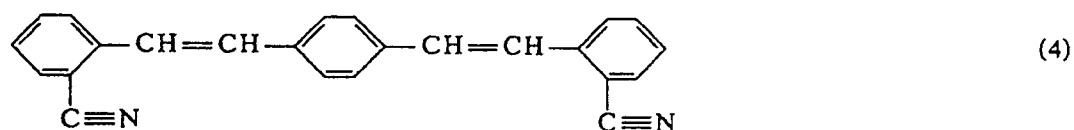


versetzt wird, wobei das Reaktionsprodukt sofort kristallin ausfällt.

Der entstandene dicke kristalline Reaktionsbrei wird nun sechs Stunden bei 20 bis 25°C unter Stickstoff weitergerührt, dann abgenutscht, mit etwa 50 ml absolutem Äthanol gewaschen und unter Vakuum bei 50°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man erhält 60,06 g (etwa 64,4% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 144 bis 149°C, das sich durch gaschromatographische Analyse als ein Gemisch bestehend aus 87,8% der Verbindung der Formel,



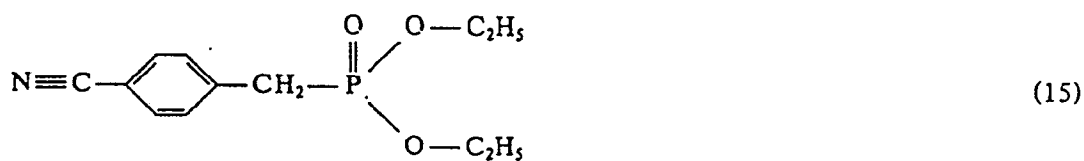
und 11,3% der Verbindung der Formel



identifizieren läßt.

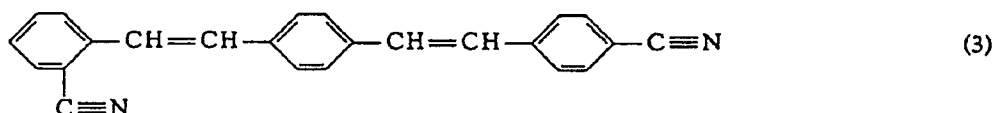
Das als Ausgangsmaterial verwendete Phosphonat der Formel (14) wird in Analogie zu Beispiel 1 der DE-A-1 921 466 hergestellt und durch Destillation gereinigt ($K_{p_{0,35}}$: 136-138°C).

23,3 g eines wie oben beschrieben erhaltenen Gemisches der Verbindungen (16) und (4) und 25,3 g des Phosphonates der Formel



werden in 200 ml Dymethylformamid suspendiert und bei 30°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 30 Minuten mit 19,0 g einer 38%igen methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt, wobei die Reaktionstempera-

tur bis 40°C steigt. Es entsteht zuerst eine fast klare Lösung, aus welcher das Reaktionsprodukt gegen Ende der Zugabe der Natriummethylat-Lösung als dicker kristalliner Brei ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird nun bei 30°C unter Stickstoff vier Stunden weitergerührt, dann bei 20°C mit 200 ml Wasser verdünnt und mit etwa 1 ml Eisessig neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht, mit etwa 100 ml Dimethylformamid/Wasser (1 : 1) und dann mit etwa 100 ml Methanol gewaschen und unter Vakuum bei 100°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man erhält 28,9 g (etwa 86,9% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 188 bis 233°C, das sich nach gaschromatographischer Analyse als ein Gemisch bestehend aus 91,2% der Verbindung der Formel



15 und 7,7% der Verbindung der Formel (4) erweist.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Phosphonat der Formel (15) wird gemäß Beispiel 1 der DE-A-1 921 466 hergestellt.

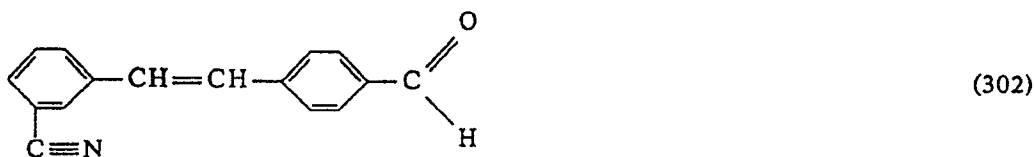
20 Beispiel 2

26,8 g Terephthalaldehyd werden in 100 ml absolutem Methanol suspendiert und bei 20 bis 25°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 15 Minuten mit 72 g einer 30%igen methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt. Es entsteht eine fast klare Lösung, die bei 20 bis 25°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 20 Minuten mit einer Lösung von 50,6 g des Phosphonates der Formel

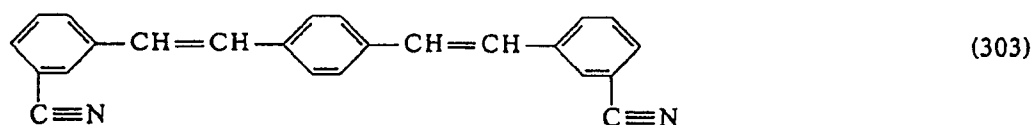


11

35 in 60 ml absolutem Methanol versetzt wird, wobei das Reaktionsprodukt langsam kristallin ausfällt. Die entstandene kristalline Reaktionsmischung wird nun 24 Stunden bei 20 bis 25°C unter Stickstoff weitergerührt, auf 0°C abgekühlt, dann abgenutscht, mit etwa 50 ml absolutem Athanol gewaschen und unter Vakuum bei 50°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man erhält 32,0 g (etwa 68,7% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 117 bis 192°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 81,5% der Verbindung der Formel



50 und 17,2% der Verbindung der Formel

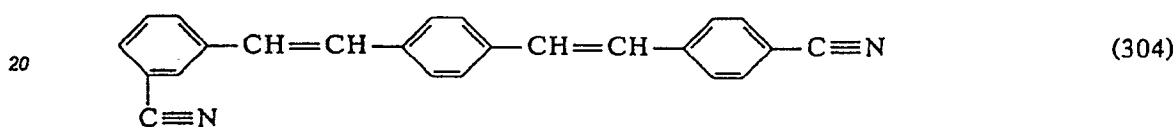


erweist.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und unter Entfernung der im Alkohol unlöslichen Verbindung der Formel (303) erhält man 14,5 g des Aldehyds der Formel (302) in Form von blaßgelben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 117 bis 119°C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Phosphonat der Formel (301) wird gemäß Beispiel 2 der GB-A-920 988 hergestellt.

23,3 g eines wie oben beschrieben erhaltenen Gemisches der Verbindungen (302) und (303) und 25,3 g des Phosphonates der Formel (15) werden in 200 ml Dimethylformamid suspendiert und bei 30°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 15 Minuten mit 19 g einer 30%igen methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt. Es entsteht zuerst eine fast klare Lösung, aus welcher das Reaktionsprodukt gegen Ende der Zugabe der Natriummethylat-Lösung als dicker kristalliner Brei ausfällt, wobei die Reaktionstemperatur bei 40°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird nun bei 30°C unter Stickstoff vier Stunden weitergerührt, dann bei 0°C mit 200 ml Wasser verdünnt und mit etwa 1 ml Eisessig neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht, mit etwa 100 ml Dimethylformamid/Wasser (1 : 1) und dann mit etwa 80 ml Äthanol gewaschen und unter Vakuum bei 100°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man erhält 28,55 g (etwa 85,9% der Theorie) eines hellgelben kristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 199 bis 217°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 88,3% der Verbindung der Formel

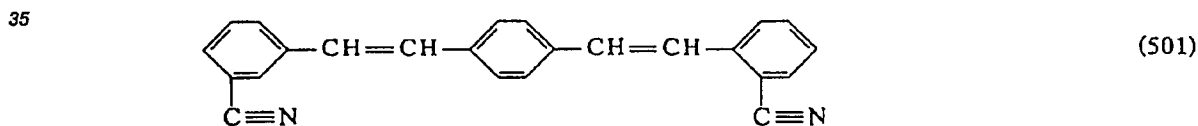


und 10,9% der Verbindung der Formel (303) erweist.

25

Beispiel 3

23,3 g des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (302) und (303) und 25,3 g des Phosphonates der Formel (14) werden in 100 ml Dimethylformamid wie im Beispiel 3 beschrieben umgesetzt. Man erhält 23,5 g (etwa 70% der Theorie) eines blaßgelben kristallinen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 174 bis 183°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 85,1% der Verbindung der Formel



40

und 13,8% der Verbindung der Formel (303) erweist.

Beispiel 4

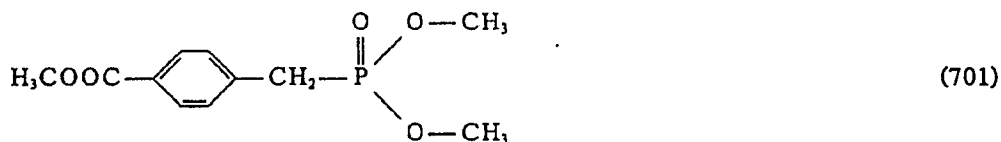
23,3 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (16) und (4) und 25,3 g des Phosphonates der Formel (301) werden in 100 ml Dimethylformamid wie im Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Man erhält 24,5 g (etwa 73,5% der Theorie) eines blaßgelben kristallinen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 176 bis 188°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 91,6% der Verbindung der Formel (501) und 7,1% der Verbindung der Formel (4) erweist.

50

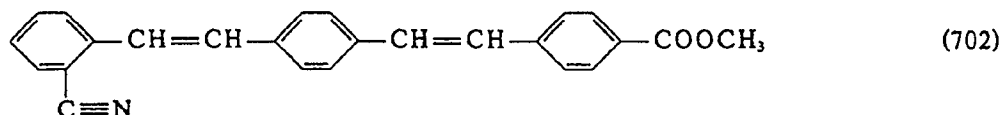
Beispiel 5

7 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (16) und (4) und 7,8 g des Phosphonates der Formel

55



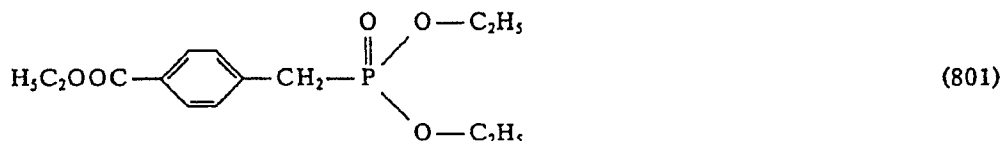
werden in 80 ml Dimethylformamid wie im Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Man erhält 9,5 g (etwa 87% der Theorie) eines gelben kristallinen Produktes einem Schmelzpunkt von 187 bis 205°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 93,3% der Verbindung der Formel



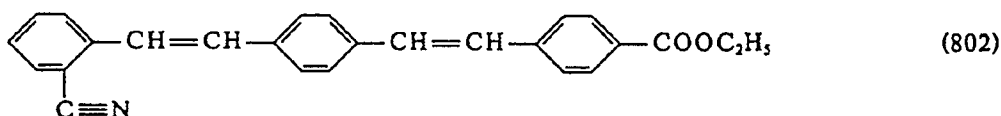
und 5,6% der Verbindung der Formel (4) erweist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Phosphonat der Formel (701) wird gemäß Beispiel 2 der GB-A-929 436 hergestellt.

20 Beispiel 6

9,3 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (16) und (4) und 12 g des Phosphonates der Formel



30 werden in 120 ml Dimethylformamid suspendiert und bei 30°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 15 Minuten mit 22 ml einer äthanolischen 2 M Natriumäthylat-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 35 beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 13 g (etwa 86% der Theorie) eines gelben kristalline Produktes mit einem Schmelzpunkt von 178 bis 181°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 95,3% der Verbindung der Formel

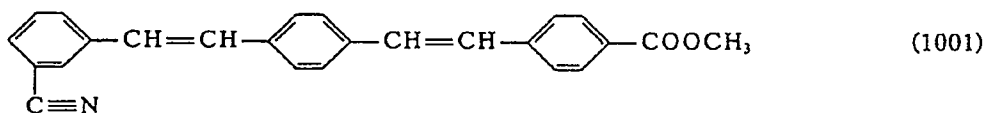


45 und 3,9% der Verbindung der Formel (4) erweist.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Phosphonat der Formel (801) wird analog Beispiel 2 der GB-A-929 436 hergestellt und durch Destillation gereinigt ($K_{p_{0,25}}$: 181-185°C).

50 Beispiel 7

8 g des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (302) und (303) und 9 g des Phosphonates der Formel (701) werden in 80 ml Dimethylformamid wie im Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Man erhält 10 g (etwa 78% der Theorie) eines blaßgelben kristallinen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 228 bis 236°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 93,4% der Verbindung der Formel



5

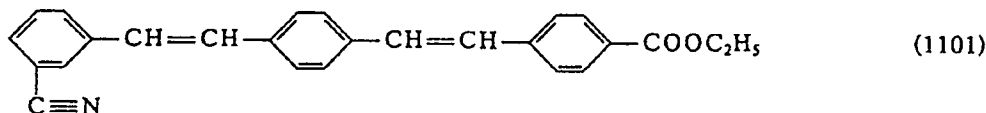
und 5,5% der Verbindung der Formel (303) erweist.

Beispiel 8

10

9,3 g des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Gemisches der Verbindungen (302) und (303) und 12 g des Phosphonates der Formel (801) werden in 120 ml Dimethylformamid suspendiert und bei 30°C unter Rühren und Stickstoff innerhalb 15 Minuten mit 22 ml einer äthanolischen 2 M Natriumäthylat-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird wie im Beispiel 2 beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 12,5 g (etwa 82% der Theorie) eines gelben kristallinen Produktes mit einem Schmelzpunkt von 194 bis 197°C, das sich analytisch als ein Gemisch bestehend aus 92,6% der Verbindung der Formel

15



20

und 6,5% der Verbindung der Formel (303) erweist.

25

Beispiel 9

Vom Aufheller bestehend aus 91,2% der Verbindung der Formel (3) und 7,7% der Verbindung der Formel (4) wird 1 g in 1000 ml Wasser dispergiert. 7,5 ml dieser Dispersion werden 100 ml Wasser zugegeben, die 0,1 g eines Fettalkoholpolyglykoläthers enthalten. Zu dieser auf 60°C erwärmten Aufhellerdispersion gibt man ein 15 g schweres Polyestergewebe. Man steigert die Temperatur innerhalb 15 bis 20 Minuten auf 120°C und beläßt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Dann kühlt man innerhalb von 10 bis 15 Minuten auf 60°C ab. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschließend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

30

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichteichtheit auf.

35

Verwendet man in dieser Vorschrift anstelle des genannten Aufhellers einen solchen aus 88,3% der Verbindung der Formel (304) und 10,9% der Verbindung der Formel (303), so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

Beispiel 10

Polyestergewebe wird bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Dispersion foulardiert, die im Liter 0,5 g eines Aufhellers bestehend aus 91,2% der Verbindung der Formel (3) und 7,7% der Verbindung der Formel (4) sowie 1 g eines Anlagerungsproduktes aus etwa 8 Mol Äthylenoxid an 1 Mol p-tert.-Octylphenol enthält. Die Flüssigkeitsaufnahme beträgt 60 bis 70%. Das Gewebe wird bei 100°C getrocknet und anschließend 15 Sekunden lang auf 180°C erhitzt.

45

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichteichtheit auf.

Verwendet man in dieser Vorschrift anstelle des genannten Aufhellers einen solchen aus 88,3% der Verbindung der Formel (304) und 10,9% der Verbindung der Formel (303), so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

50

Ähnlich Aufhelleffekte werden nach den beiden Verfahren von Beispiel 9 und 10 erreicht, wenn man als Aufheller einen Zweikomponentenaufheller bestehend aus 85,1% der Verbindung der Formel (501) und 13,8% der Formel (4) ; 93,3% der Verbindung der Formel (702) und 5,6% der Verbindung der Formel (4) ; 95,3% der Verbindung der Formel (802) und 3,9% der Verbindung der Formel (4) ; 93,4% der Verbindung der Formel (1001) und 5,5% der Verbindung der Formel (303) ; oder 92,6% der Verbindung der Formel (1101) und 6,5% der Verbindung der Formel (303) ; einsetzt.

55

Beispiel 11

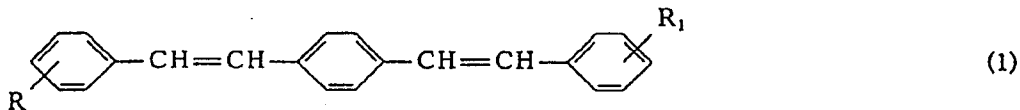
Vom Aufheller bestehend aus 91,2% der Verbindung der Formel (3) und 7,7% der Verbindung der Formel (4) wird 1 g in 1000 ml Wasser dispergiert. 3 ml dieser Dispersion werden 100 ml Wasser 40 zugegeben, die 0,06 g eines Alkylpolyglykoläthers enthalten. Zu dieser auf 60°C erwärmten Aufhellerdispersion gibt man ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97°C und beläßt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschließend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so erhaltene Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

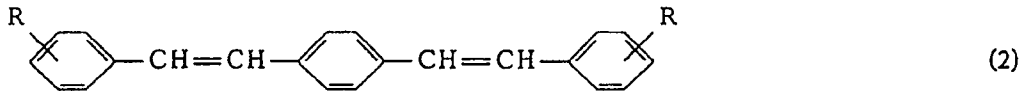
Verwendet man in dieser Vorschrift anstelle des genannten Aufhellers einen solchen aus 88,3% der Verbindung der Formel (304) und 10,9% der Verbindung der Formel (303), so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

Ansprüche

1. Optischer Aufheller aus einem Gemisch zweier Bis-styrylbenzolverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 51-99% Gew.-% einer unsymmetrisch substituierten Verbindung der Formel



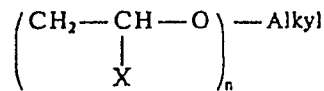
worin R und R₁ gleich oder verschieden sind, worin für den Fall, daß R und R₁ gleich sind, R₁ eine andere Position im Phenylring, an den es gebunden ist, besetzen muß als R in seinem Phenylring und worin R und R₁ unabhängig voneinander CN oder eine gegebenenfalls substituierte Carbonsäureestergruppe bedeuten, und 49-1 Gew.-% einer symmetrisch substituierten Verbindung der Formel



worin R die obige Bedeutung hat und beide R in ihren Phenylringen an die gleiche Position gebunden sind, besteht mit der Maßgabe, daß beide R in der Formel (2) nicht in p,p'-Stellung stehen.

2. Optischer Aufheller nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der unsymmetrisch substituierten Verbindung der Formel (1) R₁ im Phenylring, an den es gebunden ist, eine andere Position besetzt als R in seinem Phenylring.

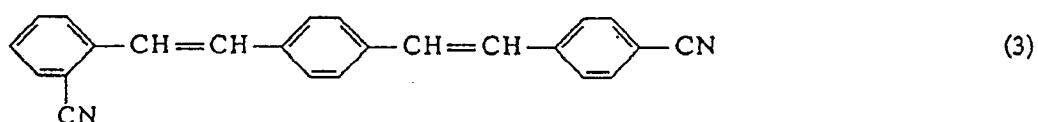
3. Optischer Aufheller nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den beiden Einzelkomponenten R und R₁ unabhängig voneinander CN oder eine Gruppe der Formel -COOY bedeuten, wobei Y Alkyl, Halogenalkyl, Aralkyl, Carbalkoxyalkyl, Cyanoalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, wobei alle vorgenannten Alkylgruppen und Alkylteile in zusammengesetzten Gruppen jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen; Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, Propargyl, Tetrahydrofurfuryl oder eine Gruppe der Formel



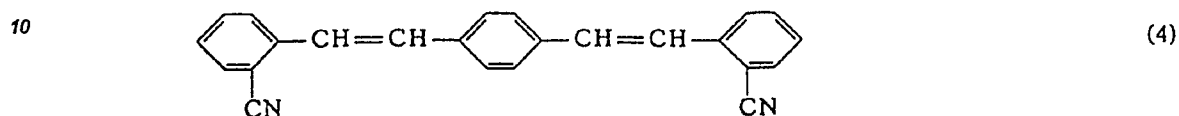
darstellt, worin X für Wasserstoff oder Methyl und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 stehen und die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Optischer Aufheller nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R und R₁ jeweils unabhängig voneinander -CN oder -COOY, worin Y, für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht, vorzugsweise aber R und R₁ jeweils -CN bedeuten.

5. Optischer Aufheller nach Anspruch 4, bestehend aus 51-99 Gew.-% der Verbindung der Formel



und 49-1 Gew.-% der Verbindung der Formel

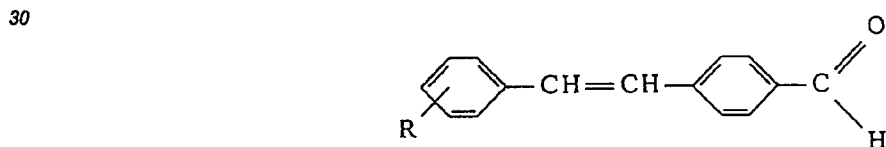


15 6. Optischer Aufheller nach einem der Ansprüche 1-5, bestehend aus 70-99 Gew.-%, vorzugsweise 80-99 Gew.-%, insbesondere 90-99 Gew.-% der unsymmetrisch substituierten Verbindung, insbesondere der Formel (1) oder (3) und 30 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 20-1 Gew.-%, insbesondere 10-1 Gew.-% der symmetrisch substituierten Verbindung, insbesondere der Formel (2) oder (4).

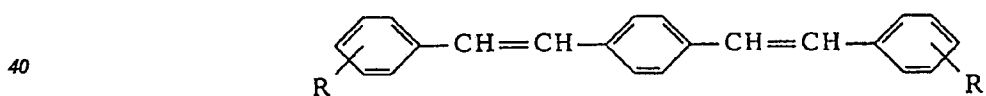
20 7. Verfahren zur Herstellung eines in Anspruch 1 oder 2 definierten optischen Aufhellers, dadurch gekennzeichnet, daß man Terephthalaldehyd in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einer Verbindung der Formel



zu einem Gemisch der Verbindungen der Formeln



35 und

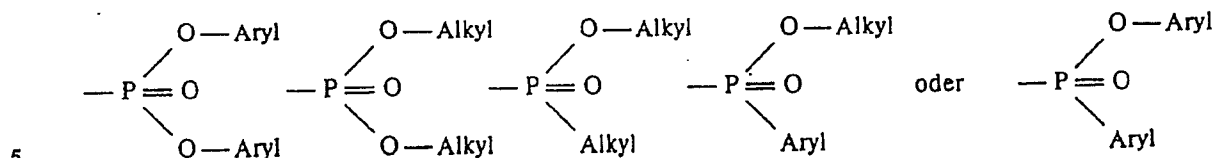


45 umsetzt und dieses Gemisch dann weiter in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels mit einer Verbindung der Formel



zu dem in Anspruch 1 oder 2 definierten Aufheller umsetzt, wobei R und R₁ die in Anspruch 1 oder 2 angegebenen Bedeutungen haben und die dort angegebenen Bedingungen bezüglich ihrer Stellungen in den Phenylringen erfüllen müssen und wobei X und Y gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander einen Rest der Formel

55



bedeuten, und wobei das Mengenverhältnis zwischen Terephthalaldehyd und der Verbindung der Formel (7) so gewählt wird, daß das Verhältnis zwischen symmetrischer und unsymmetrischer Komponente im Endprodukt im Anspruch 1 angegebenen Bereich liegt.

10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel



in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vornimmt, in welchem der entstehende Monoaldehyd schwer löslich ist und auskristallisiert.

20 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel



in Gegenwart eines Alkalimetallalkoholats bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise zwischen 20 und 30°C, durchführt.

30 10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der ersten Stufe erhaltene, den Monoaldehyd enthaltende Gemisch ohne Isolierung weiter umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des in erster Stufe erhaltenen Gemisches mit einer Verbindung der Formel



40 in Gegenwart eines Alkalimetallalkoholats bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 50°C, durchführt.

12. Mittel zum optischen Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß es einen in den Ansprüchen 1-6 definierten optischen Aufheller enthält.

45 13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich übliche Formulierungszusätze enthält.

14. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es neben einem auf dem behandelten Substrat eine grünliche bis bläuliche Nuance hervorrufenden, in den Ansprüchen 1-6 definierten optischen Aufheller zusätzlich noch einen optischen Aufheller enthält, der auf dem behandelten Substrat eine rötliche Nuance hervorruft.

50 15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzlichen optischen Aufheller einen solchen aus der Klasse der Naphthalimide, Bis-benzoxazolyläthylene, Bis-benzoxazolyl-thiophene, Stilbenylbenzoxazole, Naphthotriazolyl-stilbene oder Triazolylcumarine enthält.

16. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aufheller-Aktivsubstanz 5-90 Gew.-%, insbesondere 30-70 Gew.-%, eines auf dem behandelten Substrat eine grünliche bis bläuliche Nuance hervorrufenden, in den Ansprüchen 1-6 definierten Aufhellers und 95-10 Gew.-%, insbesondere 70-30 Gew.-%, eines optischen Aufhellers, der auf dem behandelten Substrat eine rötliche Nuance hervorruft, enthält.

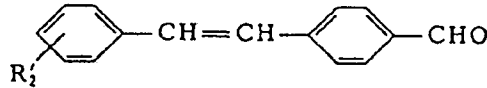
17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es einen optischen Aufheller bestehend aus den Verbindungen (3) und (4) gemäß Anspruch 5 und zusätzlich einen optischen Aufheller aus der Klasse der

Naphthotriazolyl-stilbene oder der Triazolylcumarine enthält.

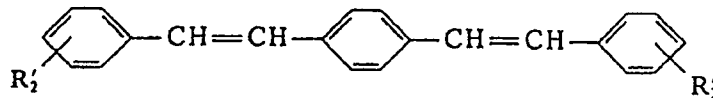
18. Verfahren zum optischen Aufhellen von natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen hochmolekularen organischen Substraten, z.B. aus Polyester, insbesondere Textilfasern, z.B. Polyesterfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einen in den Ansprüchen 1-6 definierten optischen Aufheller oder ein Mittel nach einem der Ansprüche 12-17 den Substraten einverleibt oder auf die Substrate, vorzugsweise Textilfasern, aufbringt.

19. Verwendung von in den Ansprüchen 1 bis 6 definierten Aufhellern zum optischen Aufhellen von natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere aus Polyester, vor allem von Polyesterfasern.

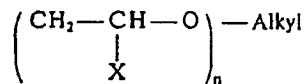
20. Verfahren zur Herstellung von Stilbenaldehyden der Formel



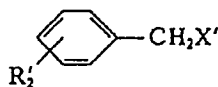
im Gemisch mit Bis-styrylbenzolen der Formel



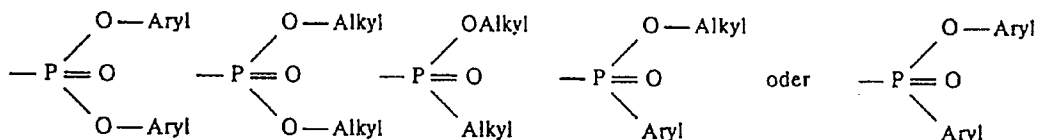
worin R₂ Cyano oder eine Carbonsäureestergruppe, insbesondere eine solche der Formel -COOY bedeutet, worin Y Alkyl, Halogenalkyl, Aralkyl, Carbalkoxyalkyl, Cyanoalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, wobei alle vorgenannten Alkylgruppen und Alkylteile in zusammengesetzten Gruppen jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen; Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, Propargyl, Tetrahydrofurfuryl oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin X für Wasserstoff oder Methyl und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 stehen und die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man Terephthalaldehyd mit einer Verbindung der Formel



in einem Lösungsmittel, in dem der Stilbenaldehyd schwer löslich ist und in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels umgesetzt, worin X einen Rest der Formel

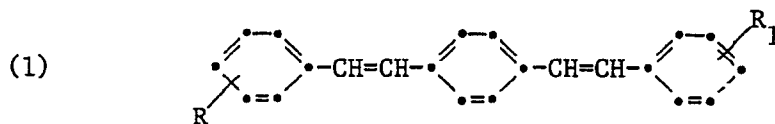


bedeutet mit der Haßgabe, daß beide R₂ nicht in p,p'-Stellung stehen.

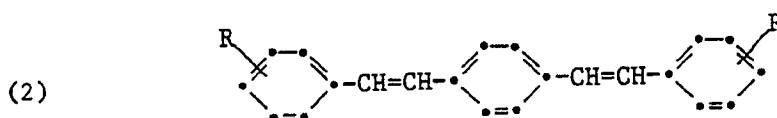
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Isolierung des Stilbenaldehyds letzteren aus dem erhaltenen Gemisch durch gegebenenfalls mehrmalige Umkristallisation oder durch Chromatographie abtrennt.

Claims

1. A fluorescent brightener comprising a mixture of bis-styrylbenzene compounds and consisting of 51-99% by weight of an unsymmetrically substituted compound of the formula



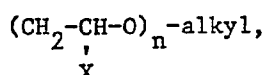
wherein R and R₁ are identical or different and, if R and R₁ are identical, R₁ must occupy in the phenyl ring to which it is attached a position which differs from the position occupied by R in its phenyl ring, and wherein R and R₁ independently of each other are CN or an unsubstituted or substituted carboxylic acid ester group, and 49-1% by weight of a symmetrically substituted compound of the formula



wherein R is as defined above and each R is attached to an identical position in its phenyl ring, with the proviso that both substituents R in formula (2) are not in the p,p-position.

2. A fluorescent brightener according to claim 1, wherein R₁ in the unsymmetrically substituted compound of the formula (1) occupies a different position in the phenyl ring to which it is attached than the position occupied by R in its phenyl ring.

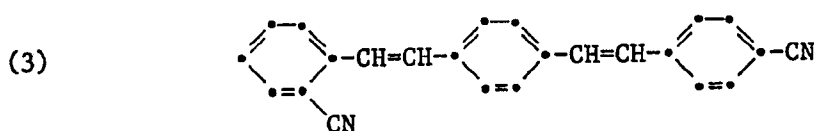
3. A fluorescent brightener according to claim 1 or 2, wherein, in the two individual components, R and R₁ independently of each other are CN or a group of the formula -COOY, in which Y is alkyl, haloalkyl, aralkyl, carbalkoxyalkyl, cyanoalkyl, hydroxyalkyl, aminoalkyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, and each of the abovementioned alkyl groups and alkyl moieties in composite groups contains 1 to 6 carbon atoms; or Y is alkenyl of 3 to 6 carbon atoms, cycloalkyl of 5 to 6 carbon atoms, propargyl, tetrahydrofurfuryl or a group of the formula



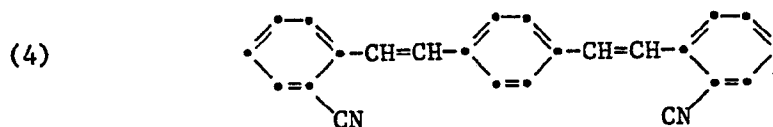
in which X is hydrogen or methyl and n is a value from 1 to 4 and the alkyl group contains 1 to 6 carbon atoms.

4. A fluorescent brightener according to claim 3, wherein R and R₁, each independently of the other, are -CN or -COOY', in which Y' is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, but R and R' are preferably each -CN.

5. A fluorescent brightener according to claim 4, consisting of 51-99% by weight of the compound of the formula



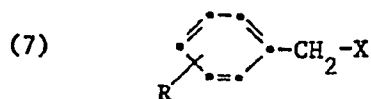
and 49-1% by weight of the compound of the formula



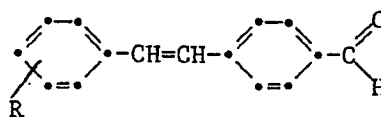
6. A fluorescent brightener according to any one of claims 1 to 5, consisting of 70-99% by weight, preferably

80-99% by weight, and most preferably, 90-99% by weight, of the unsymmetrically substituted compound, especially of the formula (1) or (3), and 30 to 1% by weight, preferably 20 to 1% by weight and, most preferably, 10 to 1% by weight, of the symmetrically substituted compound, especially of the formula (2) or (4).

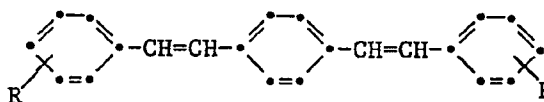
7. A process for the preparation of a fluorescent brightener as defined in claim 1 or 2, which comprises
 5 reacting terephthalaldehyde with a compound of the formula



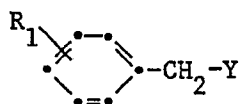
in the presence of an alkaline condensing agent, to give a mixture of the compounds of the formulae



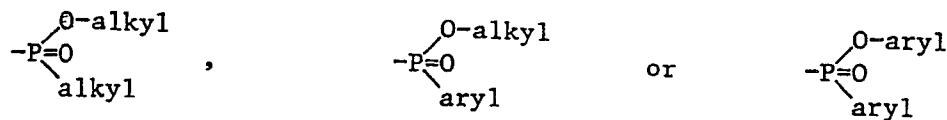
and



and then further reacting this mixture with a compound of the formula

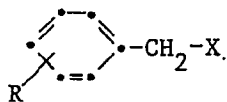


in the presence of an alkaline condensing agent, to give the fluorescent brightener defined in claim 1 or 2, wherein R and R₁ are as defined in claim 1 or 2 and must satisfy the conditions laid down in these claims with regard to their positions in the phenyl rings, and X and Y are identical or different and independently of each other are hydrogen or a radical of the formula



the ratio of terephthalaldehyde to the compound of formula (7) being so chosen that the ratio of symmetrical to unsymmetrical component in the final product is within the range indicated in claim 1.

8. A process according to claim 7, wherein the reaction of terephthalaldehyde with a compound of the formula

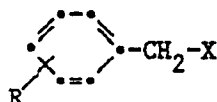


5

is carried out in a solvent or solvent mixture in which the resulting monoaldehyde is sparingly soluble and crystallises out.

9. A process according to either claims 7 or 8, wherein the reaction of terephthalaldehyde with a compound of the formula

10



15

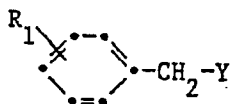
is carried out in the presence of an alkali metal alcoholate, in the temperature range from 0° to 50°C, preferably from 20° to 30°C.

10. A process according to either claims 7 or 8, wherein the monoaldehyde-containing mixture obtained in the first stage is further reacted without isolation.

20

11. A process according to claim 7, wherein the reaction of the mixture obtained in the first stage with a compound of the formula

25



is carried out in the presence of an alkali metal alcoholate, in the temperature range from 20° to 100°C, preferably from 30° to 50°C.

30

12. A composition for brightening high molecular weight organic materials, which contains a fluorescent brightener as defined in claims 1 to 6.

13. A composition according to claim 12, which additionally contains conventional formulation assistants.

14. A composition according to claim 12, which, in addition to containing a fluorescent brightener as defined in claims 1 to 6, which gives a greenish to bluish hue on the treated substrate, also contains a fluorescent brightener which gives a reddish hue on the treated substrate.

35

15. A composition according to claim 14, which additionally contains a fluorescent brightener of the class of the naphthalimides, bis-benzoxazolyethylenes, bis-benzoxazolythiophenes, stilbenylbenzoxazoles, naphthotriazolylstilbenes or triazolylcoumarins.

16. A composition according to claim 14, which contains, as fluorescent brightener 5-90% by weight, preferably 30-70% by weight, of a fluorescent brightener as defined in claims 1 to 6, which gives a greenish to bluish hue on the treated substrate, and 95-10% by weight, preferably 70-30% by weight, of a fluorescent brightener which gives a reddish hue on the treated substrate.

40

17. A composition according to claim 16, which contains a fluorescent brightener comprising the compounds (3) and (4) according to claim 5 and, in addition, a fluorescent brightener of the class of the naphthotriazolylstilbenes or of the triazolylcoumarins.

45

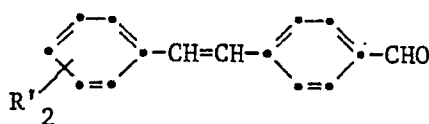
18. A process for brightening natural, regenerated man-made or synthetic high molecular weight organic substrates, e.g. polyester, preferably textile fibres, e.g. polyester fibres, which comprises incorporating into said substrates or applying thereto, preferably to textile fibres, a fluorescent brightener as defined in claims 1 to 6, or a composition according to claims 12 to 17.

50

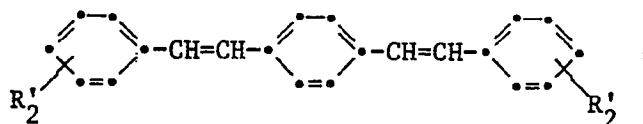
19. The use of a fluorescent brightener defined in claims 1 to 6 for brightening natural, regenerated man-made or synthetic high molecular weight organic material, especially made of polyester, in particular of polyester fibres.

20. A process for the preparation of a stilbenealdehyde of the formula

55

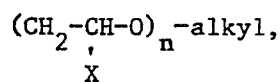


in admixture with a bis-styrylbenzene of the formula

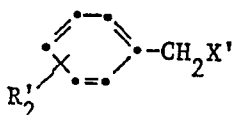


15 in which R'_2 is a cyano or a carboxylic acid ester group, especially a carboxylic acid ester group of the formula $-COOY$, in which Y is alkyl, haloalkyl, aralkyl, carbalkoxyalkyl, cyanoalkyl, hydroxyalkyl, aminoalkyl, alkylaminoalkyl or dialkylaminoalkyl, and each of the abovementioned alkyl groups and alkyl moieties in composite groups contains 1 to 6 carbon atoms ; or alkenyl of 3 to 6 carbon atoms, cycloalkyl of 5 or 6 carbon atoms, propargyl, tetrahydrofurfuryl or a group of the formula

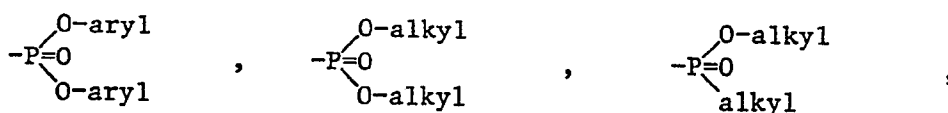
20



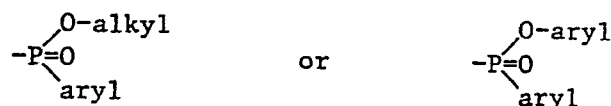
25 in which X is hydrogen or methyl and n is a value from 1 to 4 and the alkyl group contains 1 to 6 carbon atoms, which comprises reacting terephthalaldehyde with a compound of the formula



35 in which X' is a radical of the formula



45



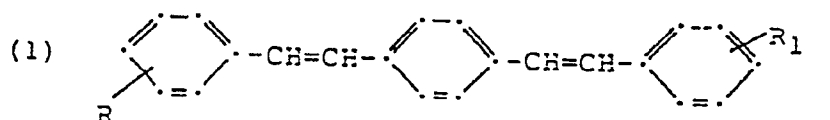
in a solvent in which the stilbene aldehyde is sparingly soluble and in the presence of an alkaline condensing agent, with the proviso that both substituents R'_2 are not in the p,p-position.

21. A process according to claim 20, which comprises isolating the stilbene aldehyde from the mixture by recrystallisation, which is repeated if necessary, or by chromatography.

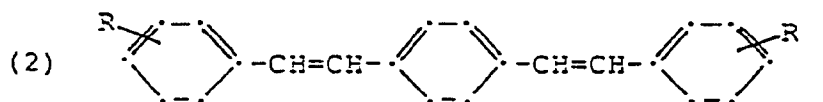
55

Revendications

1. Agent de blanchiment optique constitué par un mélange de deux composés de la série des bis-styryl-benzènes, caractérisé par le fait qu'il comprend 51-99% en poids d'un composé dissymétriquement substitué de formule



dans laquelle R et R₁ sont identiques ou différents et, pour le cas où R et R₁ sont identiques, R₁ doit posséder une autre position dans le noyau phényle auquel il est lié que celle de R dans son noyau phényle respectif et dans laquelle R et R₁ désignent indépendamment l'un de l'autre un groupe CN ou un groupe ester d'acide carboxylique, et 49-1% en poids d'un composé symétriquement substitué de formule



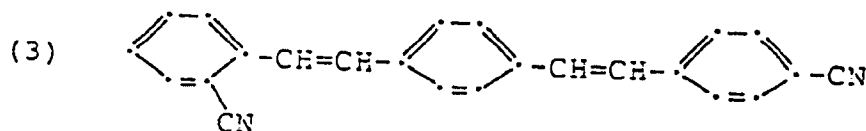
dans laquelle R est défini comme spécifié ci-dessus et les deux substituants R sont liés sur leurs noyaux phényle dans la même position, avec la condition que les deux substituants R, dans la formule (2), ne se trouvent pas en positions p-p'.

2. Agent de blanchiment optique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le composé dissymétriquement substitué de formule (1), R₁ possède, dans le noyau phényle auquel il est lié, une autre position que R dans son noyau phényle respectif.

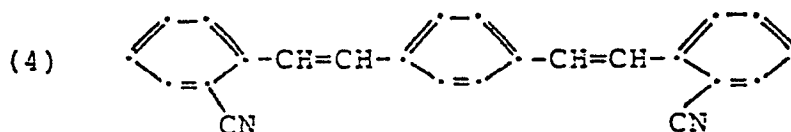
3. Agent de blanchiment optique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que dans les deux composants individuels, R et R₁ désignent indépendamment l'un de l'autre un groupe CN ou un groupe de formule -COOY, dans laquelle Y représente un groupe alkyle, halogéno-alkyle, aralkyle, carbalcoxyalkyle, cyanoalkyle, hydroxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, dialkylalminoalkyle, tous les groupes alkyle précités et tous les fragments alkyle des groupes composés précités présentant chacun un à six atomes de carbone; alcényle ayant trois à six atomes de carbone, cycloalkyle ayant cinq à six atomes de carbone, propargyle, tétrahydrofurfuryle ou un groupe de formule (CH₂-X-CH-O)_n-alkyle, dans laquelle X est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un nombre entier compris entre 1 et 4 et le groupe alkyle présente un à six atomes de carbone.

4. Agent de blanchiment optique selon la revendication 3, caractérisé par le fait que R et R₁ sont chacun indépendamment l'un de l'autre un radical -CN ou -COOY', dans lequel Y' est un groupe alkyle ayant un à quatre atomes de carbone, R et R₁ désignant toutefois de préférence chacun un radical -CN.

5. Agent de blanchiment optique selon la revendication 4, composé de 51-99% en poids du composé de formule



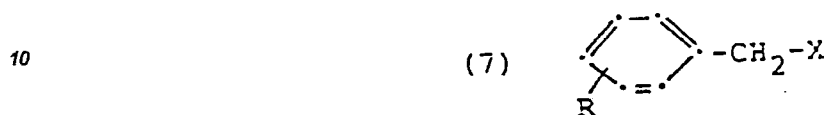
et 49-1% en poids du composé de formule



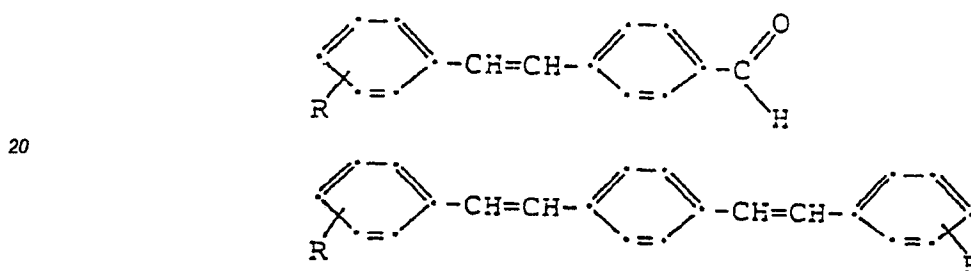
6. Agent de blanchiment optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, composé de 70-99%

en poids, de préférence 80-99% en poids, en particulier 90-99% en poids du composé dissymétriquement substitué, en particulier de formule (1) ou (3), et 30-1% en poids, de préférence 20-1% en poids, en particulier 10-1% en poids du composé symétriquement substitué, en particulier de formule (2) ou (4).

7. Procédé de préparation d'un agent de blanchiment optique défini dans la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on fait réagir le téréphtaldéhyde, en présence d'un agent de condensation alcalin, avec un composé de formule



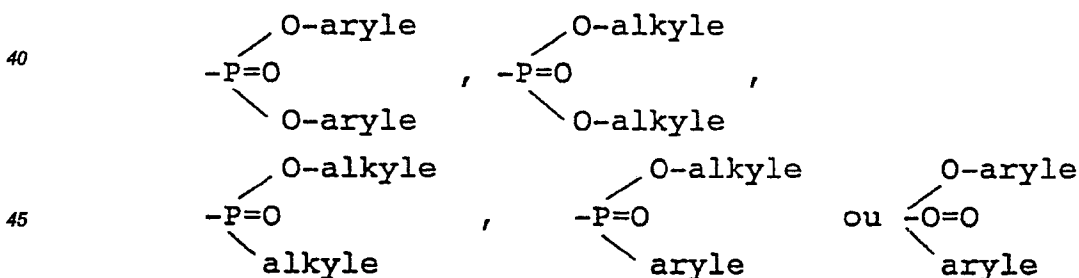
15 pour obtenir un mélange des composés de formules



25 et on fait ensuite réagir le mélange, en présence d'un agent de condensation alcalin, avec un composé de formule



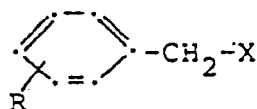
35 pour obtenir l'agent de blanchiment optique défini dans la revendication 1 ou 2, R et R₁ étant définis comme spécifié dans la revendication 1 ou 2 et devant satisfaire les conditions indiquées dans celles-ci en ce qui concerne leur positions sur les noyaux phényle, X et Y étant identiques ou différents et désignant indépendamment l'un de l'autre un reste de formule



50 et le rapport pondéral entre le téréphtaldéhyde et le composé de formule (7) étant choisi de façon que la proportion entre les composants symétrique et dissymétrique dans le produit final se situe dans l'intervalle indiqué dans la revendication 1.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction du téréphtaldéhyde avec un composé de formule

55

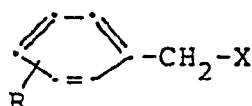


5

dans un solvant ou un mélange de solvants dans lequel le monoaldéhyde formé est peu soluble et se cristallise.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction du téréphtal-déhyde avec un composé de formule

10



15

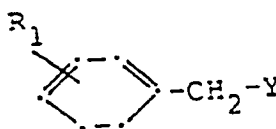
en présence d'un alcoolate de métal alcalin et à des températures comprises entre 0°C et 50°C, de préférence entre 20°C et 30°C.

10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé par le fait que l'on fait réagir ultérieurement sans isolement le mélange contenant le monoaldéhyde, obtenu dans le premier stade.

20

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction du mélange, obtenu dans le premier stade, avec un composé de formule

25



30

en présence d'un alcoolate de métal alcalin et à des températures comprises entre 20°C et 100°C, de préférence entre 30°C et 50°C.

12. Produit pour le blanchiment optique de matières organiques à poids moléculaire élevé, caractérisé par le fait qu'il contient un agent de blanchiment optique selon l'une des revendications 1 à 6.

13. Produit selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il contient en outre des additifs de formulation courants.

35

14. Produit selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'en plus d'un agent de blanchiment optique défini dans les revendications 1 à 6, et produisant sur le substrat traité une nuance verdâtre à bleuâtre, il contient également un agent de blanchiment optique qui produit sur le substrat traité une nuance rougeâtre.

40

15. Produit selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'il contient, comme agent de blanchiment optique supplémentaire, un agent de la classe des naphthalimides, bis-benzoxazolyléthylènes, bis-benzoxazolyl-thiophènes, stilbénylbenzoxazoles, naphotriazol-stilbènes ou triazolylcoumarines.

45

16. Produit selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'il contient, comme substance active de blanchiment, 5-90% en poids, en particulier 30-70% en poids, d'un agent de blanchiment défini dans les revendications 1-6 et produisant sur le substrat traité une nuance verdâtre à bleuâtre, et 95-10% en poids, en particulier 70-30% en poids, d'un agent de blanchiment optique qui produit sur le substrat traité une nuance rougeâtre.

50

17. Produit selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il contient un agent de blanchiment optique constitué par les composés (3) et (4) selon la revendication 5, et en outre, un agent de blanchiment optique de la classe des naphotriazolyl-stilbènes ou des triazolylcoumarines.

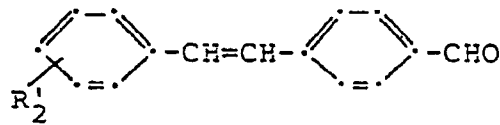
55

18. Procédé de blanchiment optique de substrats organiques naturels, semi-synthétiques ou synthétiques à poids moléculaires élevés, par exemple en polyester, en particulier de fibres textiles, par exemple des fibres de polyesters, caractérisé par le fait que l'on incorpore au substrats ou que l'on applique sur les substrats, de préférence des fibres textiles, un agent de blanchiment optique défini dans les revendications 1-6 ou un produit selon l'une quelconque des revendications 12, 17.

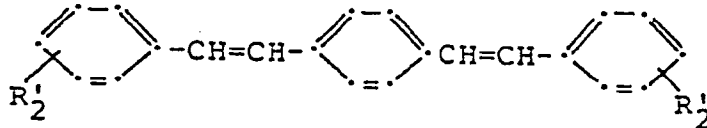
19. Application des agents de blanchiment définis dans les revendications 1 à 6, au blanchiment optique de matières organiques naturelles, semi-synthétiques ou synthétiques, de poids moléculaires élevés, en particulier en polyesters, surtout en fibres de polyesters.

60

20. Procédé de préparation d'aldéhydes stilbéniques de formule

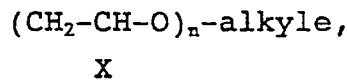


en mélange avec des bis-styrylbenzènes de formule

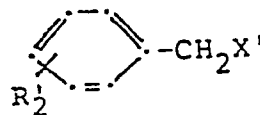


15 dans lesquelles R_2 désigne un groupe cyano ou un groupe ester d'acide carboxylique, en particulier un groupe de formule $-COOY$, dans lequel Y représente un groupe alkyle, halogénoalkyle, arylalkyle, carbalcoyalkyle, cyanoalkyle, hydroxyalkyle, aminoalkyle, alkylaminoalkyle, dialkylamino-alkyle, tous les groupes alkyle précités et tous les fragments alkyle des groupes composés précités présentant chacun un à six atomes de carbone; alcényle ayant trois à six atomes de carbone, alcényle ayant trois à six atomes de carbone, cycloalkyle ayant cinq à six atomes de carbone, propargyle, tétrahydrofurfuryle ou un groupe de formule

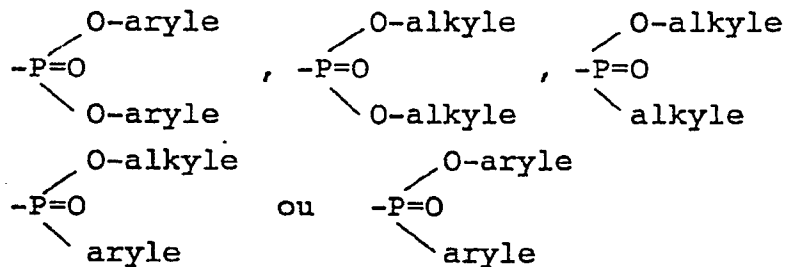
20



25 dans laquelle X est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un nombre entier compris entre 1 et 4 et le groupe alkyle présente un à six atomes de carbone, caractérisé par le fait que l'on fait réagir le téréphtaldéhyde avec un composé de formule.



35 dans un solvant dans lequel l'aldéhyde stilbénique est peu soluble et en présence d'un agent de condensation alcalin, X' désignant un reste de formule



avec la condition que les deux groupes R_2 ne se trouvent pas en position p-p'.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que pour l'isolement de l'aldéhyde stilbénique, on sépare celui-ci du mélange obtenu par recristallisation, reprise éventuellement plusieurs ou par chromatographie.

50