

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81810007.5

(51) Int. Cl.³: **D 06 L 3/12**
D 21 H 3/80

(22) Anmeldetag: 08.01.81

(30) Priorität: 14.01.80 CH 265/80

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.07.81 Patentblatt 81/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

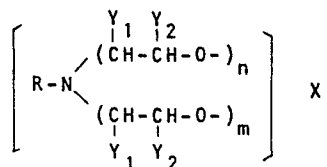
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Fringeli, Werner, Dr.
In den Kurzen 2
CH-4242 Laufen(CH)

(72) Erfinder: Lauton, Alain, Dr.
Rue de-Baerenfels 8
F-68300 Saint-Louis(FR)

(54) Stabile, wässrige Formulierungen von Stilbenauffhellern.

(57) Gegen Metallionen stabile Stilbenauffellerformulierungen, die einen mit Sulfogruppen substituierten Stilbenauffeller und einen sauren Phosphorsäureester eines Fettamin-oxalkylierungsproduktes der Formel



enthalten,

worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-22 C-Atomen Y₁ und Y₂ vorzugsweise Wasserstoff, X den Säurerest der Phosphorsäure und n und m ganze Zahlen bedeuten, wobei n + m zwischen 2 und 30, besonders zwischen 4 und 20 liegt. Die Formulierungen können auch noch verschiedene Formulierungshilfsmittel wie nichtionische oder anionische Tenside und/oder organische Lösungsmittel oder polare Verbindungen enthalten. Die Formulierungen werden zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien z.B. aus Polyamid, Cellulose und Mischgeweben sowie von Papier verwendet.

EP 0 032 483 A2

1-12676 /+Stabile, wässrige Formulierungen von Stilbenaufhellern

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige, lagerstabile Formulierungen von sulfogruppenhaltigen Stilbenaufhellern, die gegen Metallionen und damit auch gegen Metallkatalysatoren stabil sind, deren Verwendung zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien oder von Papier sowie ein Aufhellbad, enthaltend besagte Formulierungen.

* Lösungen bzw. Formulierungen von sulfonsäuregruppenhaltigen Stilbenaufhellern sind in Gegenwart von Metallionen und/oder Metallkatalysatoren unstabil. Störende Metallionen sind insbesondere Erdalkali- und Schwermetallionen. Einerseits kommen solche Ionen (Calcium, Magnesium) durch nicht enthärtetes Wasser bei Bereiten bzw. Verdünnen von Lösungen mit den Aufhellern in Kontakt, weshalb es bisher nicht möglich war, mit ionenhaltigem Wasser stabile Formulierungen von solchen Stilbenaufhellern oder diese enthaltende Aufhellerbäder zu bereiten. Andererseits werden Schwermetallionen, aber auch Magnesiumionen, durch Vernetzungskatalysatoren für die Textilausrüstung, wie z.B. $MgCl_2$, $ZnCl_2$ usw., in Stilbenaufheller enthaltende Bäder eingebracht, worin aus letzteren oft der Aufheller ausfällt.

Aus der britischen Patentschrift 1 453 261 ist ein Verfahren zum optischen Aufhellen von stickstoffhaltigen Fasermaterialien und Fasermaterialien aus Cellulose mit Hilfe von Stilbenaufhellern unter Verwendung von bestimmten Fettamin-oxalkylierungsprodukten bekannt, wobei die oben beschriebenen Nachteile teilweise vermieden werden können.

BAD ORIGINAL

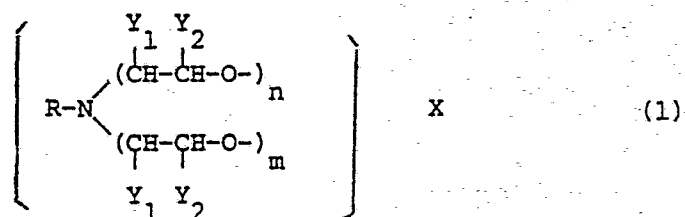


- 2 -

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass besagte Nachteile praktisch völlig beseitigt werden können, wenn man den Aufhellerformulierungen bzw. den Aufhellerbädern als stabilisierendes Hilfsmittel einen sauren Phosphorsäureester eines bestimmten Fettamin-oxalkylierungsproduktes zugibt. Ausserdem erhält man auf diese Weise säurestabile Aufhellerformulierungen bzw. -bäder, was bei einer Reihe von Applikationsverfahren von grossem Vorteil ist.

Die erfindungsgemässen Aufhellerformulierungen sind ausgezeichnet lagerstabil, selbst wenn ionenhaltiges Wasser (Leitungswasser) zu ihrer Bereitung verwendet wurde. Ausserdem können sie eine hohe Konzentration an Aufheller aufnehmen, wodurch sie als kommerzielle Formulierungen auch besondere Bedeutung gewinnen. Die Stabilität dieser Formulierungen kann durch weitere Formulierungshilfsmittel noch erhöht werden.

Die erfindungsgemässe wässrige, gegen Metallionen stabile, lagerstabile Formulierung von Stilbenaufhellern ist dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Sulfogruppen enthaltenden Stilbenaufheller und einen sauren Phosphorsäureester eines Fettamin-oxalkylierungsproduktes der Formel



oder dessen Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz, worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-22 C-Atomen, Y_1 und Y_2 beide Wasserstoff oder eines dieser beiden Symbole Wasserstoff und das andere Methyl, X den Säurerest der Phosphorsäure, wobei die sauren Wasserstoffatome dieses Restes durch Alkalimetall-, Ammonium- oder

BAD ORIGINAL

- 3 -

Aminsalzationen ersetzt sein können, und n und m ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von $n + m$ zwischen 2 und 30 liegt, enthält.

In Formel (1) bedeutet der aliphatische Rest R vorzugsweise einen Alkyl- oder Alkenylrest (verzweigt oder unverzweigt) mit 10 bis 18 C-Atomen und die Summe von $n + m$ beträgt vorzugsweise 4 bis 20, insbesondere 6 bis 8. Y_1 und Y_2 stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Ganz besonders bevorzugte Hilfsmittel der Formel (1) haben als Rest R den Laurylrest ($C_{12}H_{25}$) und als Summe $n + m$ die Zahl 8.

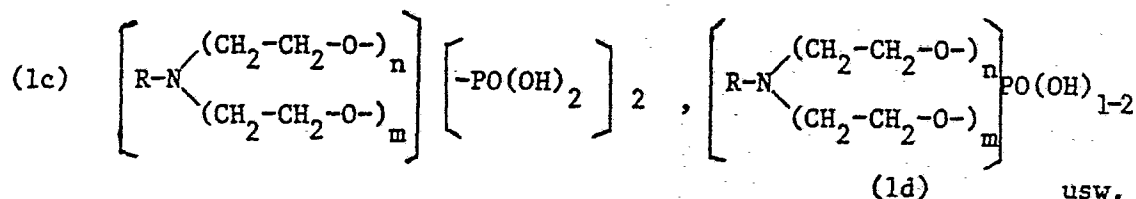
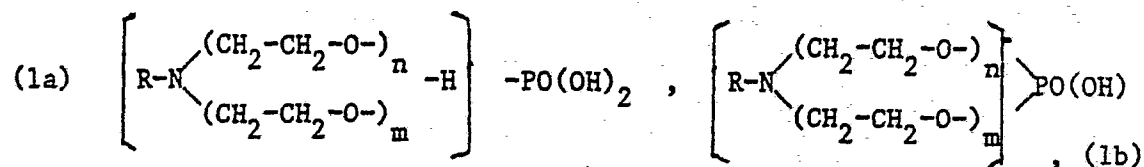
Im allgemeinen muss der Rest R nicht eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, sondern er kann auch eine Mischung von verschiedenen langen Kohlenwasserstoffketten darstellen, wie dies etwa bei vielen Fettaminen, die sich von natürlichen Fetten ableiten, der Fall ist. Ein weiterer bevorzugter Rest dieser Art ist der Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins.

Die Säurekomponente des Esters der Formel (1) ist Phosphorsäure. X ist daher der Rest der Phosphorsäure, wobei die endständigen OH-Gruppen der Äthylenoxid- bzw. Propylenoxidketten vollständig oder nur teilweise verestert sein können. Nach dem Veresterungsgrad, der nicht ganzzahlig sein muss, richtet sich die Anzahl der sauren Wasserstoffatome im Phosphorsäurerest X . Diese sauren Wasserstoffatome können auch durch Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzationen ersetzt sein, so dass der Rest X in Salzform vorliegt. Bevorzugt liegt der Rest X jedoch in seiner sauren Form vor.

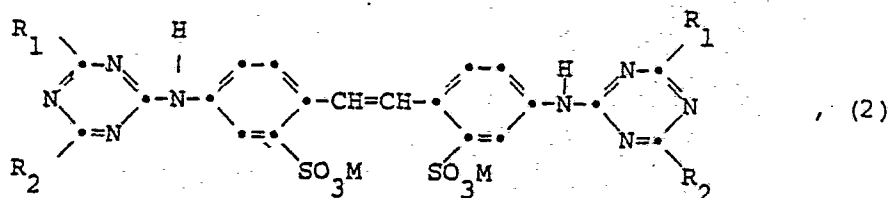
Mögliche Grenzstrukturen der Verbindungen der Formel (1) wären, je nach Veresterungsgrad, beispielsweise die folgenden (für $Y_1 = Y_2 = H$):

BAD ORIGINAL 

- 4 -



Als Stilbenaufheller in erfindungsgemässen Formulierungen kommen insbesondere solche vom Typ der Bis-triazinylaminostilben-disulfonsäuren, der Bis-styrylbiphenyle oder der Bis-triazolylstilben-disulfonsäuren in Betracht. Als Beispiele solcher Aufheller seien Verbindungen der Formel

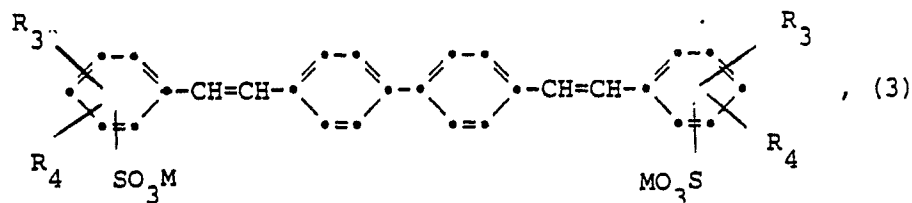


worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure, R_1 und R_2 NH_2 , $NH-CH_3$, $NH-C_2H_5$, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $NH-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $N(CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)$, $NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3M$, OH , OCH_3 , $OCH(CH_3)_2$, $O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-N(CH_2-CH_2-O-)_2$, SCH_3 , SO_3M , $-NH-$ (phenyl ring), $N(CH_2-CH(OH)-CH_3)_2$, $-NH-$ (phenyl ring) $-Cl-$ $-NH-$ (phenyl ring), $-NH-$ (phenyl ring) $-SO_3M$, $-NH-$ (phenyl ring) $-SO_3M$ oder $-NH-$ (phenyl ring) $-SO_3M$.

- 5 -

bedeuten, der Formel



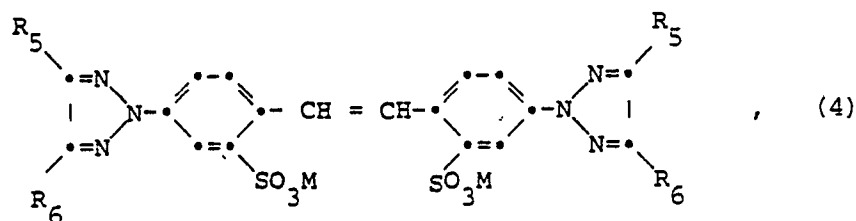
worin

R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder SO_3M ,

R_4 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion bedeuten,

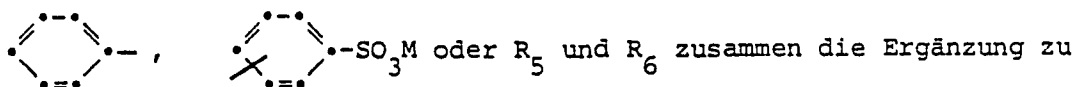
und der Formel



worin

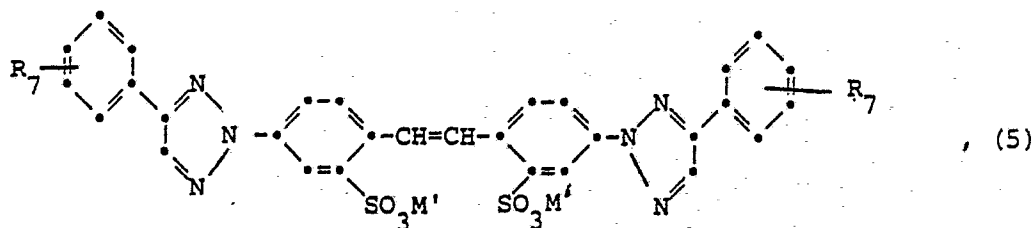
M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion und

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 ,

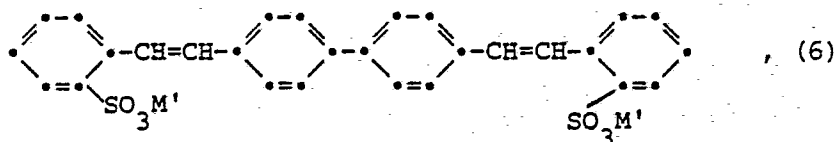


einem Benzolring bedeuten, genannt. Die Formulierungen können auch Mischungen der vorgenannten Aufheller enthalten, z.B. Mischungen von verschiedenen Bis-Styrylbiphenylaufhellern der Formel (3). Beispielsweise kann eine derartige Mischung aus den beiden Aufhellern 4,4'-Bis-(2-sulfo-4-chlorstyryl)-biphenyl und 4,4'-Bis-(3-sulfo-4-chlorstyryl)-biphenyl bzw. deren Salzen bestehen.

Bevorzugte Formulierungen enthalten als Stilbenaufheller solche der Formel



worin R_7 Wasserstoff oder $-\text{SO}_3\text{M}'$ und M' Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Aminsäure bedeuten, bzw. der Formel



worin M' Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Aminsäure bedeutet.

Die Sulfogruppe $-\text{SO}_3\text{M}$ in den Verbindungen der Formeln (2)-(4) kann in freier Form ($\text{M}=\text{H}$) oder in Salzform vorliegen. M bedeutet dann ein Alkalimetallion, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumion, ein Ammoniumion oder ein Aminsäure, z.B. eines primären oder sekundären Alkylamins, wobei die Alkylgruppe(n) durch Halogen, Hydroxy (z.B. Aethanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin) oder Alkoxy substituiert sein können oder eines cyclischen Amins, z.B. eines Piperidins, Pyrrolidins, Piperazins oder Morpholins.

Die sauren Wasserstoffatome im Phosphorsäurerest X der Verbindungen der Formel (1) können gegebenenfalls durch dieselben Ionen ersetzt sein, wie sie für M vorstehend definiert sind. Der Rest X liegt dann in Salzform vor.

Zur weiteren Erhöhung der Stabilität der erfindungsgemässen Formulierungen ist es oft zweckmässig, zusätzlich ein oder mehrere übliche Formulierungsmittel zuzugeben. Derartige Formulierungshilfs-

- 7 -

mittel können nichtionische oder anionische Tenside, organische Lösungsvermittler und andere organische polare Verbindungen sein.

Als organische Lösungsvermittler und polare organische Verbindungen können beispielsweise eingesetzt werden:

Niedere einwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole, Aetheralkohole, nicht zu hochmolekulare Polyglykole oder Carbonsäureamide. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Propanol, Isopropanol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Äthylenglykolmonomethyl-, -monoäthyl-, -monopropyl- oder -monobutyläther, Dipropylenglykol, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon. Bevorzugt sind hierbei Äthylenglykol und Polyäthylenglykole. Weiters kommen Amine wie Triäthanolamin und andere wasserlösliche polare Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylmethanphosphonat, Dimethylsulfon, Sulfolan (=Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid), Äthylen- oder Propylencarbonat sowie Harnstoff oder substituierte Harnstoffe, beispielsweise Tetramethylharnstoff, in Betracht. Auch anorganische oder organische Säuren, z.B. Salzsäure, Essigsäure oder Ameisensäure können als zusätzliche Formulierungshilfsmittel zugegeben werden.

Als nichtionische Tenside können beispielsweise verwendet werden:

Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere von Äthylenoxid, an höhere Fettsäuren, Fettsäureamide, aliphatische Alkohole, Mercaptane oder Amine, an Alkylphenole oder Alkylthiophenole, deren Alkylreste mindestens 7 Kohlenstoffatome aufweisen oder an Phenylphenole wie z.B. Polyglykol- (monoalkyl-phenyl)-äther, deren Alkylgruppe 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, mit mindestens 8 gegebenenfalls substituierten Glykoleinheiten, wie Decaäthylenglykol-mono-octyl-phenyläther oder das Umsetzungsprodukt von Mono-

BAD ORIGINAL

- 8 -

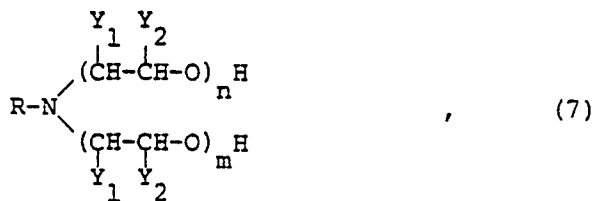
nonylphenol mit 5 bis 35 Molen Äthylenoxid; Blockpolymere aus Äthylenoxid und höheren Alkylenoxiden, wie z.B. Propylenoxid oder Butylenoxid; nichtionogene Ester der Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, wie z.B. der tertiäre Phosphorsäureester des Anlagerungsproduktes von 40 Molen Äthylenoxid an Monononylphenol; Ester von Polyalkoholen, insbesondere Monoglyceride von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. die Monoglyceride der Laurin-, Stearin- oder Oelsäure; N-acylierte Alkanolamine des gleichen Typs wie bei den Sulfaten dieser Verbindungen erwähnt (siehe unten), so z.B. die N,N-Bis-(ω -hydroxyalkyl)-amide der unter dem Sammelbegriff "Cocosölfettsäuren" zusammengefassten Säuregemische, vor allem N,N-Bis-(β -hydroxyäthyl)- oder N,N-Bis-(γ -hydroxypropyl)-amide, ferner die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an diese N-acylierten Alkanolamine; Reaktionsprodukte von höheren Fettsäuren mit einem Alkanolamin, wobei das Molverhältnis Alkanolamin zu Fettsäure grösser als 1, z.B. 2, ist. Als Fettsäuren kommen vor allem solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie die als Cocosölfettsäuren bezeichneten Gemische, als Alkanolamine insbesondere Diäthanolamin, in Betracht.

Als anionaktive Tenside können beispielsweise verwendet werden:

Sulfatierte Alkylenoxidaddukte, insbesondere sulfatierte Äthylénoxidaddukte, wie sulfatierte Anlagerungsprodukte von 1 bis 40 Mol Äthylenoxid an Fettsäureamide, Mercaptane oder Amine, besonders aber an Fettsäuren, aliphatische Alkohole oder Alkylphenole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, z.B. an Stearinsäure, Oelsäure, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Octylphenol oder Nonylphenol. Anstelle der Sulfate können auch die Ester anderer mehrwertiger Säuren eingesetzt werden. Hierher gehören z.B. die primären und sekundären Ester der Phosphorsäure sowie die Halbestere der Sulfobernsteinsäure; Sulfate N-acylierter Alkanolamine, z.B. die sulfatierten Amide von Capryl-,

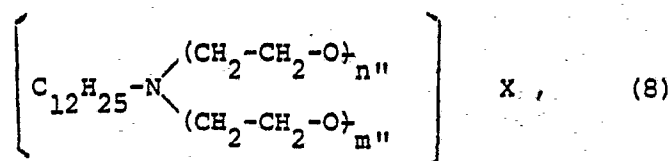
Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin- oder Stearinsäure oder von durch Alkylphenoxygruppen substituierten niederen Fettsäuren, wie Octyl- oder Nonylphenoxyessigsäure, mit Mono- oder Bis-hydroxyalkylaminen, wie β -Hydroxyäthylamin, γ -Hydroxypropylamin, β,γ -Dihydroxypropylamin, Bis-(β -hydroxyäthyl)-amin oder mit N-Alkyl-N-hydroxyalkylaminen, wie N-Methyl- bzw. N-Aethyl-N-(β -hydroxyäthyl)-amin; Sulfatierte veresterte Polyoxyverbindungen, z.B. sulfatierte partiell veresterte mehrwertige Alkohole, wie das Natriumsalz des sulfatierten Monoglycerids der Palmitinsäure.

Die in den erfindungsgemässen Formulierungen enthaltenen sauren Phosphorsäureester von Fettamin-oxalkylierungsprodukten der Formel (1) sind bekannt und können einfach durch Veresterung eines Fettamin-oxalkylierungsproduktes der Formel



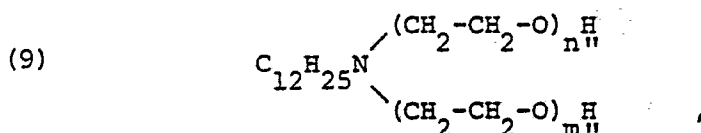
worin die allgemeinen Symbole wie in Formel (1) definiert sind, mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid oder einem Halogenid der Phosphorsäure erhalten werden. Bevorzugt ist die Umsetzung mit Phosphorpentoxid. Die Veresterung erfolgt zweckmässig durch einfaches Vermischen der Reaktionspartner unter Erwärmen, z.B. auf 50 - 100°C. Die sauren Ester können, falls erwünscht, in die entsprechenden Salze (Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze) übergeführt werden, z.B. in üblicher Weise durch Zugabe der entsprechenden Basen, z.B. Ammoniak, Monoäthanolamin, Triäthanolamin, Alkalimetallhydroxide.

Zur Herstellung der Verbindung der Formel



worin $n'' + m''$ die Zahl 8 ist und X einen sauren Phosphorsäurerest bedeutet, kann wie folgt vorgegangen werden:

914,6 g der Verbindung der Formel



worin $n'' + m'' = 8$ werden bei Raumtemperatur in einem Kolben vorgelegt und unter Rühren mit einem Wasser/Eisbad auf 18°C gekühlt. Dann werden 80,94 g Phosphorpentoxid schnell zugegeben. Nach Entfernung des Kühlbades steigt die Temperatur der gelblichen Suspension auf Raumtemperatur an. Nun wird mit einem Ölbad innerhalb 2 Stunden auf 40°C und anschliessend innerhalb weiterer 2 Stunden auf 60°C erwärmt. Es wird noch eine Stunde bei 60°C gerührt. Das erhaltene Produkt der Formel (8) ist bei Raumtemperatur ein gelbes, gut giessbares Gel. Die analogen Verbindungen der Formeln (19) - (22) (siehe Beispiele) können nach derselben Vorschrift hergestellt werden.

Die Anlagerungsprodukte der Formel (7) sind bekannt und können in bekannter Weise durch Anlagerung von 2 bis 30 Mol Äthylen- oder Propylenoxid an ein aliphatisches Amin mit einem Kohlenwasserstoffrest von 8 bis 22 C-Atomen hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Formulierungen werden im allgemeinen dadurch erhalten, dass man in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem zusätzlichen Formulierungshilfsmittel unter Zugabe einer Verbindung der Formel (1) den entsprechenden Stilbenaufheller löst, gegebenenfalls unter Erwärmen und Rühren.

Die erfindungsgemässen Formulierungen können, je nach der Art des gelösten Aufhellers, zum optischen Aufhellen der verschiedensten hochmolekularen organischen Materialien verwendet werden. Diese Verwendung und Verfahren zur Aufhellung dieser Materialien mit Hilfe der erfindungsgemässen Formulierungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Als aufzuhellende Substrate kommen beispielsweise synthetische, halbsynthetische oder natürliche Textilfasern, Papier oder Waschmittel in Frage.

Papier kann direkt durch Zugabe der erfindungsgemässen Formulierungen zur Papiermasse, gegebenenfalls nach Zugabe von bei der Papierherstellung üblichen Hilfsmitteln, aufgehellt werden.

Da die erfindungsgemässen Formulierungen sehr gut und schnell mit Wasser verdünnt werden können, sind sie auch ausgezeichnet zum Aufhellen von Textilsubstraten nach den üblichen Aufheller-Applikationsverfahren (z.B. Ausziehverfahren, Foulardthermverfahren) geeignet.

Zu diesem Zweck werden die konzentrierten Formulierungen mit Wasser so verdünnt, dass die daraus entstehenden Applikationslösungen, denen noch übliche Hilfsmittel zugesetzt werden können, die gewünschten Aufhellerkonzentrationen enthalten.

Für die Aufhellung kommen Textilfasern aus synthetischen Materialien, z.B. Polyamid, aus halbsynthetischen Materialien, z.B. regenerierter Cellulose, sowie aus natürlichen Materialien, z.B. Wolle oder Baumwolle sowie von Mischfasern, z.B. Polyester/Baumwolle, in Betracht, wobei die natürlichen Fasern auch wie in der Textilindustrie üblich ausgerüstet sein können.

Die optisch aufzuhellenden Textilmaterialien können verschiedenartigen Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Fasermaterialien können beispielsweise als

RECEIVED
FEB 10 1964
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE

- 12 -

Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde, textile Verbundstoffe oder Gewirke vorliegen, bevorzugt aber als textile Gewebe.

Die Behandlung der letzteren erfolgt mit den verdünnten erfindungsgemässen Lösungen, gegebenenfalls nach Zugabe von Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weiteren Hilfsmitteln.

In Abhängigkeit vom gelösten Aufheller kann es sich als vorteilhaft erweisen, vorzugsweise in neutralem, in alkalischem oder in saurem Bade zu 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.

Dem Bad können auch noch folgende Hilfsmittel zugesetzt werden: Farbstoffe (Nuancierung), Pigmente (Farb- oder insbesondere z.B. Weisspigmente), sogenannte "Carrier", Netzmittel, Weichmacher, Quellmittel, Antioxydantien, Lichtschutzmittel, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmittel (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze), Vernetzer, Appreturmittel (z.B. Stärke oder synthetische Appreturen) sowie Mittel, die in verschiedensten Textilveredlungsverfahren verwendet werden, insbesondere Mittel für Kunstharzausrüstungen (z.B. Knitterfest-Ausrüstungen wie "wash-and-wear", "permanent-press", "no-iron"), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablässe ("anti-soiling")- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobielle Ausrüstungen.

In gewissen Fällen wird nach der Behandlung mit der Aufhellerlösung eine Nachbehandlung durchgeführt. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische oder eine kombinierte chemisch-thermische Behandlung darstellen. So verfährt man beispielsweise bei der optischen Aufhellung einer Reihe von Faser substraten zweckmässig in der Weise, dass man diese Fasern mit den

BAD ORIGINAL

- 13 -

beschriebenen wässrigen Lösungen 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, das 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 Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Die Verdünnung der erfindungsgemässen konzentrierten Aufhellerformulierungen zu den entsprechenden Applikationsbädern wird in der Weise angesetzt, dass beim Imprägnieren des entsprechenden Substrates auf dieses der Aufheller in einer Menge von mindestens 0,0001 Gewichtsprozent, höchstens aber 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,0005 und 0,5 Gewichtsprozent aufzieht. Die benötigte Konzentration ergibt sich je nach dem anzuwendenden Flottenverhältnis, der Art des Substrates und dem gelösten Aufheller in einfacher Weise aus diesen Werten.

Die wässrigen Applikationsbäder, die zur Behandlung von Textilfasern verwendet werden und, wie oben beschrieben, eine Verdünnung der erfindungsgemässen Formulierungen darstellen und die gegebenenfalls noch in der Färbereipraxis übliche Hilfsmittel enthalten können, wie sie oben beispielsweise aufgeführt sind, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die zur Anwendung gelangende Flotte (das Bad) kann dadurch vorbereitet werden, dass man der Flotte die erfindungsgemässe Auf-

BAD ORIGINAL

hellerformulierung als solche oder aber auch die Komponenten dieser Aufhellerformulierung einzeln zugibt.

Die erfindungsgemässen Formulierungen können auch Waschbädern oder Waschmitteln zugesetzt werden. Zu Waschbädern wird einfach eine solche Menge der Lösung zugesetzt, die die gewünschte Menge an Aufheller enthält. Zu Waschmitteln können die erfindungsgemässen Lösungen in irgendeiner Phase des Herstellungsprozesse, z.B. dem sogenannten "slurry" vor dem Zerstäuben des Waschpulvers oder bei der Vorbereitung flüssiger Waschmittelkombinationen zugesetzt werden.

Als Waschmittel kommen die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. in Frage. Als Aufbaustoffe, sogenannte "Builders", kommen z.B. Alkalipoly- und polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere "Soilrepositionsinhibitoren", ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Nitrilotriessigsäure, Aethylendiamintetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: Antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme und Farbstoffe.

Die Menge an erfindungsgemässer Formulierung, die dem Waschmittel zugesetzt wird, wird so bemessen, dass letzteres dann etwa 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent an Aufheller, bezogen auf den Feststoffgehalt des Waschmittels, enthält.

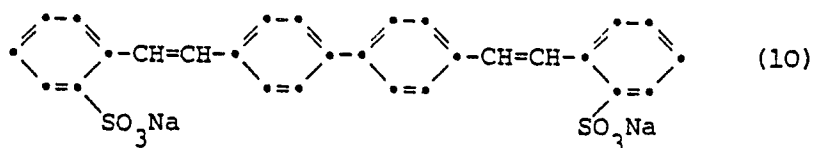
- 15 -

Die erfindungsgemässen Formulierungen enthalten vorzugsweise 10 bis 60 Teile eines sauren Esters der Formel (1), 5 bis 30 Teile des entsprechenden Stilbenaufhellers und 10 bis 85 Teile Wasser, wobei ein Teil des Wassers durch ein oder mehrere fakultative Formulierungshilfsmittel ersetzt sein kann, höchstens jedoch $1/3$ des Wassers.

Wie bereits erwähnt, kann zur Bereitung der erfindungsgemässen Formulierungen sowie auch zur Verdünnung dieser Formulierungen zu den Applikationsbädern ionenhaltiges Wasser (z.B. Leitungswasser) verwendet werden. Auch bei der Applikation im Papierbereich kann mit Leitungswasser gearbeitet werden, was dort von besonderem Vorteil ist. Ferner ist bei Kombination von Aufhell- und Ausrüstungsverfahren auf Textilfasern, in denen Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Metallsalzen verwendet werden, keine Beeinträchtigung des Aufhellers und damit der Aufhellerleistung zu beobachten. Alle diese Vorteile werden durch den Zusatz eines sauren Esters der Formel (1) zu den erfindungsgemässen Formulierungen bzw. zu den Applikationsflotten bewirkt.

In den nachfolgenden Beispielen, in denen ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, Teile und Prozente immer Gewichtsteile und Gewichtsprozente sind, soweit nichts anderes angegeben, sind einige erfindungsgemässe Formulierungen und deren Anwendung beschrieben. Mit anderen, in den Beispielen nicht erwähnten sulfogruppenhaltigen Stilbenaufhellern können jedoch analoge Formulierungen mit ebenso gutem Erfolg hergestellt werden.

Beispiel 1: 10 g des Aufhellers der Formel



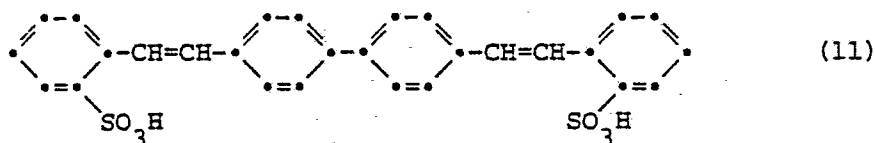
ORIGINAL

- 16 -

werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g vollentsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

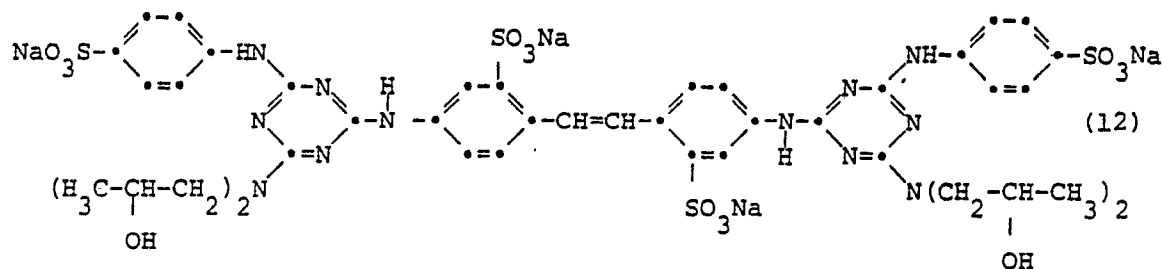
Beispiel 2: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 8 Mol Äthylenoxid an o-Phenylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g vollentsalztem Wasser bei 70 - 80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

Beispiel 3: 10 g des Aufhellers der Formel



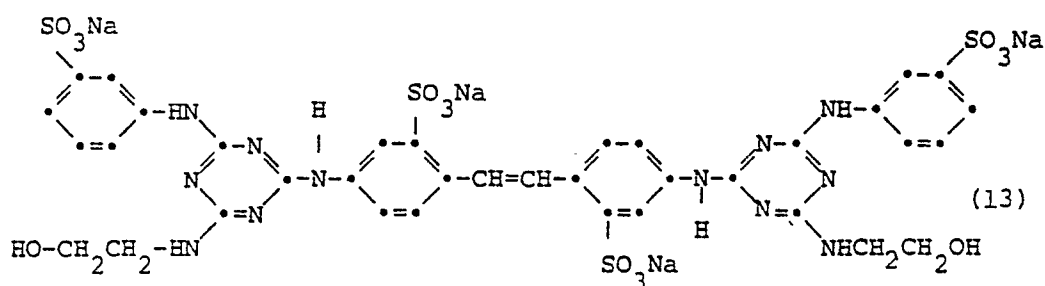
werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g vollentsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

Beispiel 4: 10 g des Aufhellers der Formel



werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g voll-entsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

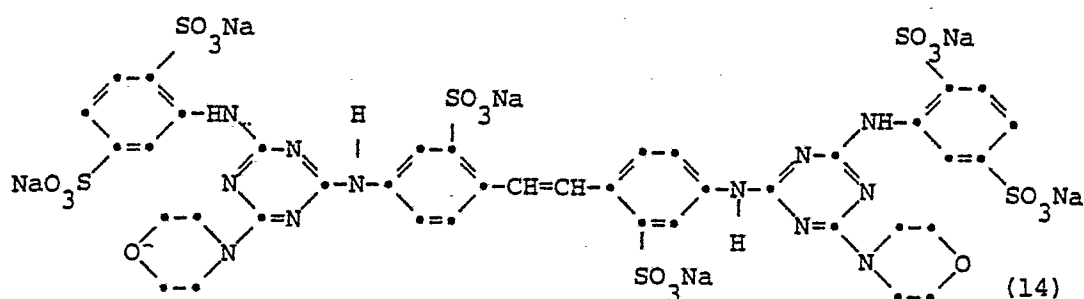
Beispiel 5: 10 g des Aufhellers der Formel



werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g vollent-salzttem Wasser bei 70 - 80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

Beispiel 6: 10 g des Aufhellers der Formel (13) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol in 60 g vollentsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

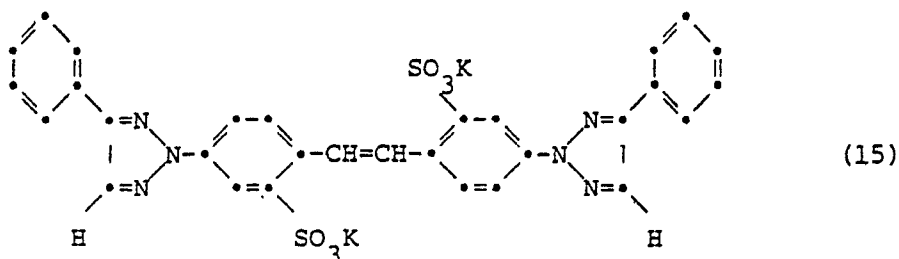
Beispiel 7: 10 g des Aufhellers der Formel



werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g vollentsalztem Wasser bei 70 - 80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

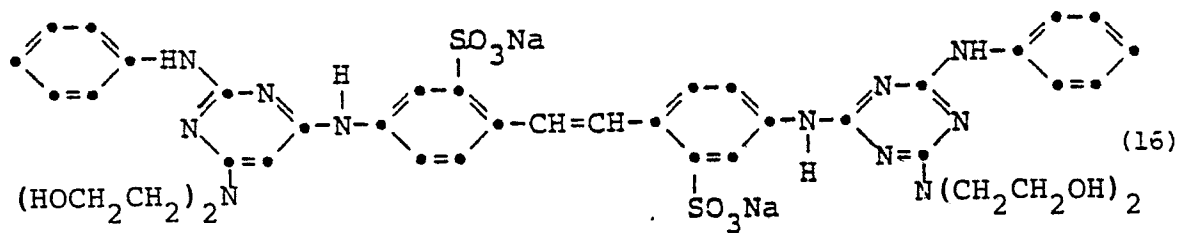
Beispiel 8: 10 g des Aufhellers der Formel (14) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol in 60 g vollentsalztem Wasser bei 70 - 80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

Beispiel 9: 10 g des Aufhellers der Formel



werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g voll-entsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst. Diese Aufhellerformulierung kann z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

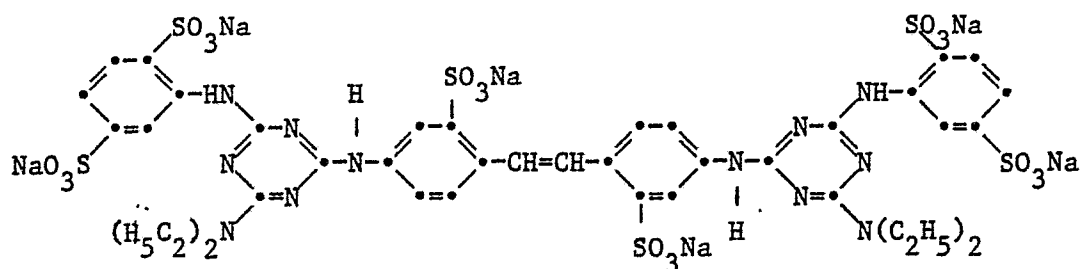
Beispiel 10: 10 g des Aufhellers der Formel



werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26,5 g voll-entsalztem Wasser bei 70-80°C gelöst.

Diese Aufhellerformulierung kann insbesondere zum Aufhellen von Papier verwendet werden.

Beispiel 11: 22 g des Aufhellers der Formel



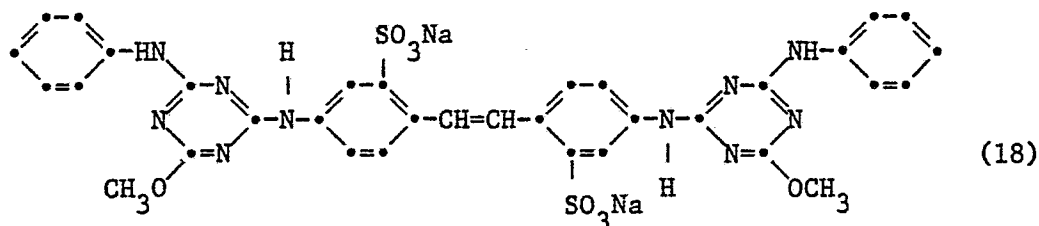
(17)

(Aktivsubstanzgehalt: 77,3 %) und 17 g des sauren Esters der Formel

(8) werden in 61 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst.

Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Formulierung.

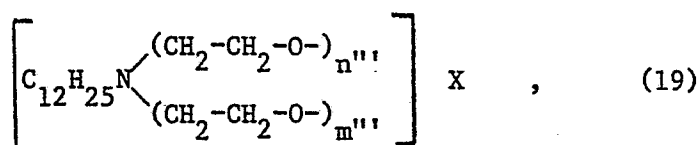
Beispiel 12: 11,6 g des Aufhellers der Formel



(18)

(Aktivsubstanzgehalt: 85,5 %) werden bei 70 bis 80°C in eine Lösung von 20 g des sauren Esters der Formel (8) in 68,4 g Wasser eingerührt. Es entstehen zwei Phasen. Die untere, den Aufheller und die Verbindung der Formel (8) enthaltende Phase wird abgetrennt. Es resultieren 51 g einer klaren, bernsteinfarbigen Lösung, welche ca. 20 % Aufheller enthält und welche gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabil ist.

Beispiel 13: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel



- 21 -

worin $n''' + m'''$ die Zahl 4 ist und X einen sauren Phosphorsäurerest bedeutet, unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 27 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Formulierung.

Beispiel 14: Wiederholt man Beispiel 13, setzt jedoch 20 g der Verbindung der Formel (19) ein, in der $n''' + m'''$ die Zahl 6 ist, so erhält man ebenfalls eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile Aufhellerformulierung.

Beispiel 15: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 16 g Tetramethylharnstoff und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 26 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 16: Wiederholt man Beispiel 15, setzt jedoch an Stelle von 16 g Tetramethylharnstoff 16 g Sulfolan ein, so erhält man ebenfalls eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile Aufhellerformulierung.

Beispiel 17: Wiederholt man Beispiel 15, setzt jedoch an Stelle von 16 g Tetramethylharnstoff 16 g Äthylencarbonat ein, so erhält man ebenfalls eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile Aufhellerformulierung.

Beispiel 18: 15 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 30 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 20 g Äthylencarbonat in 35 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält

BAD ORIGINAL

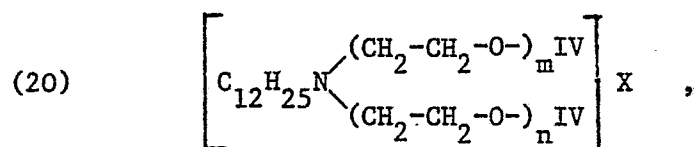


so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 19: 15 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 30 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 5 g Sulfolan in 50 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 20: 15 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 30 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 5 g Tetramethylharnstoff in 50 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

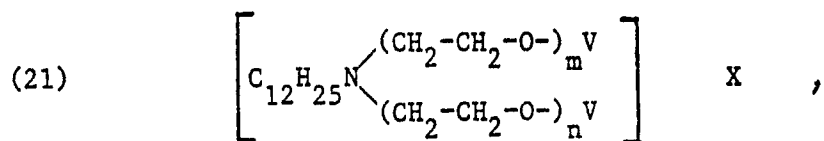
Beispiel 21: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel



worin $n^{\text{IV}} + m^{\text{IV}}$ die Zahl 12 ist und X einen sauren Phosphorsäurerest bedeutet, unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 27 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

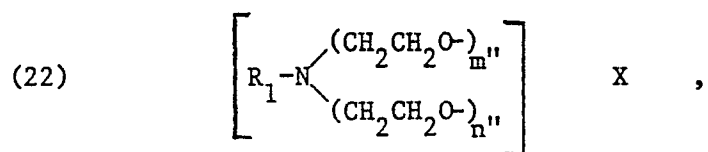
Beispiel 22: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 30 g des sauren Esters der Formel

- 23 -



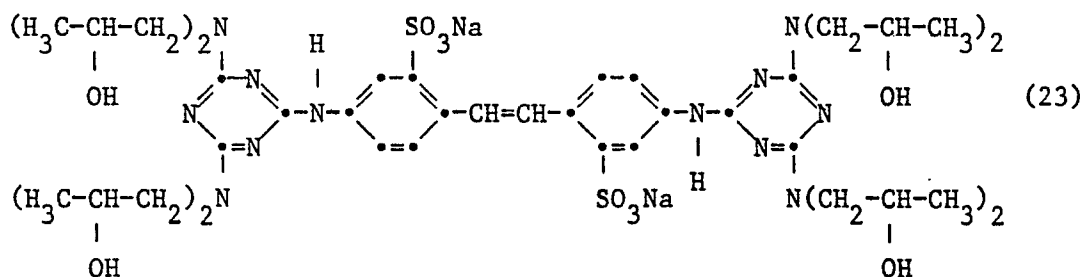
worin $n^{\text{V}} + m^{\text{V}}$ die Zahl 20 ist und X einen sauren Phosphorsäurerest bedeutet; unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsprodukts von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 17 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 23: 10 g des Aufhellers der Formel (10) werden mit 30 g des auren Esters der Formel



worin $n'' + m''$ die Zahl 8 ist und R_1 den Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins bedeutet, unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsprodukts von 9 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol, 15 g Äthylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 17 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 24: 11,4 g des Aufhellers der Formel



(Aktivsubstanzgehalt: 87 %)

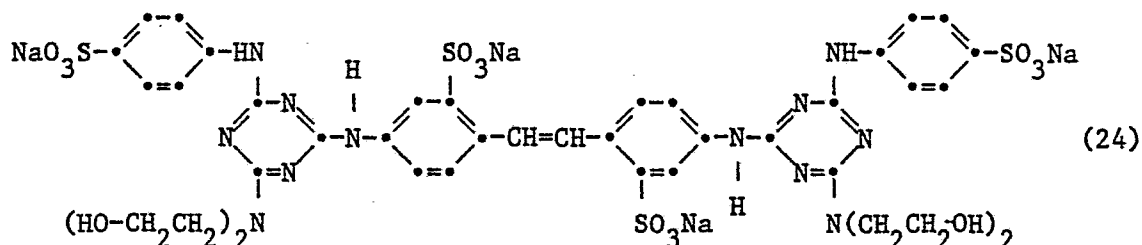
BAS ORIGINAL

werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 6 g Dimethylmethanphosphonat in 62,6 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 25: 11,4 g des Aufhellers der Formel (23) (Aktivsubstanzengehalt 87 %) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 30 g Sulfolan in 38,6 g Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 26: 11,4 g des Aufhellers der Formel (23) (Aktivsubstanzengehalt 87 %) werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 30 g Aethylencarbonat in 38,6 g Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.

Beispiel 27: 12,2 g des Aufhellers der Formel



(Aktivsubstanzengehalt: 81,9 %)

werden mit 20 g des sauren Esters der Formel (8) unter Zusatz von 10 g eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Aethylenoxid an Nonylphenol, 15 g Aethylenglykol und 18 g Polyäthylenglykol 300 in 24,8 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst. Man erhält so eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung.



Die gemäss den Beispielen 11 bis 27 erhaltenen stabilen Aufhellerformulierungen können z.B. zum Aufhellen von Baumwolle/Polyester, Baumwolle und Polyamid sowie auch von Papier verwendet werden, wobei diese Applikationen sowohl mit Hartwasser wie auch in Gegenwart von Metallsalzkatalysatoren durchführbar sind.

Beispiel 27a: A. 22 g des Aufhellers der Formel (17) und 10,2 g des sauren Esters der Formel (22) werden in 67,8 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst.

B. 22 g des Aufhellers der Formel (17) und 10,2 g des sauren Esters der Formel (20) werden in 67,8 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst.

C. 22 g des Aufhellers der Formel (17) und 10,2 g des sauren Esters der Formel (21) werden in 67,8 g vollentsalztem Wasser bei 70 bis 80°C gelöst.

Man erhält in allen drei Fällen eine gegen Metallionen und Metallkatalysatoren stabile wässrige Aufhellerformulierung, die mit Vorteil zur Aufhellung von Papiermassen verwendet werden kann.

Beispiel 28: Es wird ein Bad hergestellt, das pro Liter Hartwasser 1 g der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 und 5 g Natriumsulfat enthält. Bei 20°C wird ein Baumwollgewebe im Flottenverhältnis 1:25 eingebracht. Im Verlaufe von 15 Minuten erwärmt man auf 50°C und hält diese Temperatur für weitere 15 Minuten. Das behandelte Gewebe wird 30 Sekunden lang in fliessendem, kaltem Wasser gespült und anschliessend mit einem Bügeleisen bei 150°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt auf. Ähnliche Effekte werden auch erzielt, wenn in der Flotte Metallsalzkatalysatoren vorhanden sind.

- 26 -

Verwendet man in vorstehender Vorschrift an Stelle der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 jeweils eine äquivalente Menge einer Aufhellerformulierung gemäss den Beispielen 2 bis 9 und 12 bis 26, so erhält man ähnlich gut aufgehelltes Baumwollgewebe.

Verwendet man an Stelle von Baumwolle ein Mischgewebe aus Polyester und Baumwolle, dann wird die Aufhellermenge dem Baumwollanteil angepasst.

Beispiel 29: Es wird ein Bad hergestellt, das pro Liter Hartwasser 1 g der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 und 3 g einer Mischung von Natriumhydrosulfit und Natriumpyrophosphat enthält.

Bei 40°C wird ein Polyamid 6.6-Webtrikot im Flottenverhältnis 1:20 eingebracht. Man erwärmt im Verlaufe von 30 Minuten auf 97°C, hält während 30 Minuten bei dieser Temperatur und kühlt anschliessend innerhalb von 15 Minuten auf 40°C ab. Das behandelte Gewebe wird 30 Sekunden lang in fliessendem, kaltem Wasser gespült und anschliessend mit einem Bügeleisen bei 180°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt auf. Aehnliche Effekte werden auch erzielt, wenn in der Flotte Metallsalzkatalysatoren vorhanden sind.

Verwendet man in vorstehender Vorschrift an Stelle der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 jeweils eine äquivalente Menge einer Aufhellerformulierung gemäss den Beispielen 2 bis 9 und 12 bis 26, so erhält man ähnlich gut aufgehelltes Polyamid 6.6-Gewebe.

Beispiel 30: Ein Baumwollgewebe wird bei 20°C mit einer Hartwasserflotte, die je Liter 10 g der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 enthält, zu einer Flottenaufnahme von 75 % foulardiert. Das behandelte Gewebe wird anschliessend 30 Sekunden lang bei 130°C getrocknet.

BAD ORIGINAL

- 27 -

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt auf.

Verwendet man in vorstehender Vorschrift an Stelle der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 jeweils eine äquivalente Menge einer Aufhellerformulierung gemäss den Beispielen 2 bis 9 und 12 bis 26, so erhält man ähnlich gut aufgehelltes Baumwollgewebe.

Beispiel 31: Ein Polyamid 6.6-Webtrikot (nicht fixiert) wird bei 20°C mit einer Hartwasserflotte zu einer Flottenaufnahme von 110 % föulardiert, die je Liter 10 g der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1, 2 g Natrium-hexametaphosphat und 15 g eines Polyäthylenglykols mit einem Molekulargewicht von ca. 600 und 5 ml Essigsäure 80 %ig enthält. Das behandelte Gewebe wird anschliessend 40 Sekunden lang bei 190°C thermofixiert.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhelleffekt auf. Verwendet man in vorstehender Vorschrift an Stelle der Aufhellerformulierung gemäss Beispiel 1 jeweils eine äquivalente Menge einer Aufhellerformulierung gemäss den Beispielen 2 bis 9 und 12 bis 26, so erhält man ähnlich gut aufgehelltes Polyamid 6.6-Gewebe.

Beispiel 32: 50 g gebleichte Cellulose (10 %ige Suspension) werden in einem Metallbecher mit 99 ml Wasser und 1 ml Aluminiumsulfatlösung 10 % angerührt. Nach 2 Minuten werden 7,5 ml einer 10%igen Füllstoffaufschlammung (Kaolin), nach 10 Minuten 0,036 g einer nach den Beispielen 10, 11, 27 oder 27a erhaltenen Formulierung zugegeben. In Abständen von jeweils weiteren 2 Minuten werden 2 ml 5 %ige Harzleimlösung und 1,5 ml 10 %ige Aluminiumsulfatlösung zugegeben. Hierauf wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt, die Suspension in einen Mixbecher gegeben, mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und 2 Sekunden lang gemischt. Die Verarbeitung der Masse zu Papierblättern inklu-

BAD ORIGINAL

- 28 -

sive Pressen und Trocknen erfolgt in bekannter Weise.

Das so erhaltene Papier weist in allen vier Fällen einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 33: 50 g gebleichte Cellulose (10 %ige Suspension) werden in einem Metallbecher mit 99 ml Wasser und 1 ml Aluminiumsulfatlösung 10 % angerührt. Nach 2 Minuten werden 7,5 ml einer 10 %igen Füllstoffaufschlammung (Kaolin), nach 10 Minuten 0,1 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Formulierung zugegeben. In Abständen von jeweils weiteren 2 Minuten werden 2 ml 5 %ige Harzleimlösung und 1,5 ml 10 %ige Aluminiumsulfatlösung zugegeben. Hierauf wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt, die Suspension in einen Mixbecher gegeben, mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und 2 Sekunden lang gemischt. Die Verarbeitung der Masse zu Papierblättern inklusive Pressen und Trocknen erfolgt in bekannter Weise.

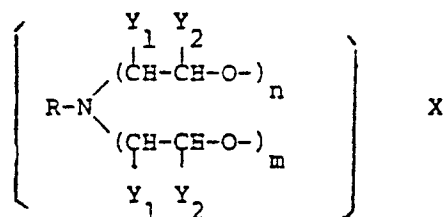
Das so erhaltene Papier weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Verwendet man in vorstehender Vorschrift entsprechende Mengen der Aufhellerformulierungen gemäss den Beispielen 10, 11, 27 oder 27a, so erhält man ähnlich gut aufgehelltes Papier.

BAD ORIGINAL 64

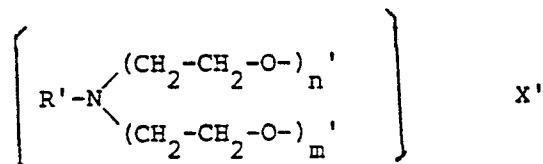
Patentansprüche

1. Wässrige, gegen Metallionen stabile, lagerstabile Formulierung von Stilbenaufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Sulfogruppen enthaltenden Stilbenaufheller und einen sauren Phosphorsäureester eines Fettamin-oxalkylierungsproduktes der Formel



oder dessen Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatz, worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-22 C-Atomen, Y_1 und Y_2 beide Wasserstoff oder eines dieser beiden Symbole Wasserstoff und das andere Methyl, X den Säurerest der Phosphorsäure, wobei die sauren Wasserstoffatome dieses Restes durch Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatzionen ersetzt sein können, und n und m ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von n + m zwischen 2 und 30 liegt, enthält.

2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als sauren Phosphorsäureester eines Fettamin-oxalkylierungsproduktes einen solchen der Formel

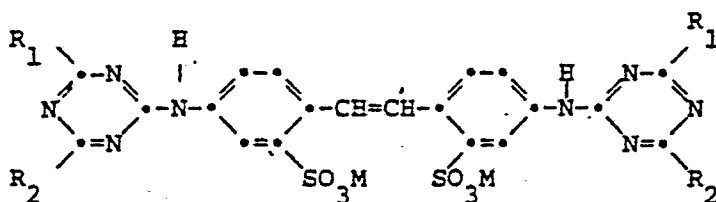


enthält, worin R' einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise den Laurylrest oder den Kohlenwasserstoffrest des Talgfettamins, X' den Säurerest der Phosphorsäure, wobei die sauren Wasserstoffatome dieses Restes auch durch Alkalimetall- oder Ammoniumionen ersetzt sein können und n' und m' ganze Zahlen bedeuten,

- 30 -

wobei die Summe $n' + m'$ zwischen 4 und 20, vorzugsweise zwischen 6 und 8 liegt.

3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Stilbenaufheller einen vom Typ der Bis-triazinyl-aminostilben-disulfonsäuren, der Bis-styrylbiphenyle oder der Bis-triazolylstilben-disulfonsäuren enthält, insbesondere einen solchen der Formel



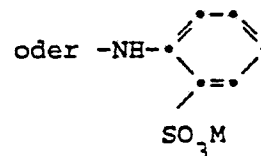
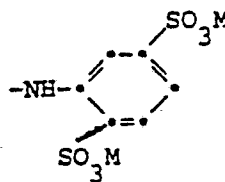
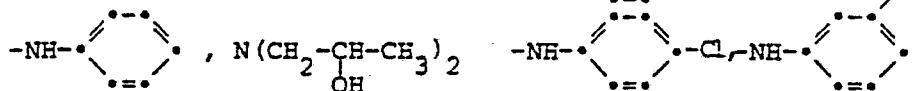
worin

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure, Ammonium- oder Aminsäure,

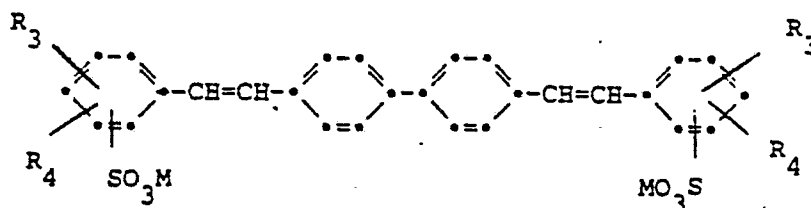
R_1 und R_2 NH_2 , $NH-CH_3$, $NH-C_2H_5$, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $NH-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $N(CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$,

$N(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)$, $NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3M$, OH ,

OCH_3 , $OCH(CH_3)_2$, $O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, $-N(CH_2-CH_2-O)_2$, SCH_3 , SO_3M



bedeuten, worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure, Ammonium- oder Aminsäure bedeutet, der Formel



- 31 -

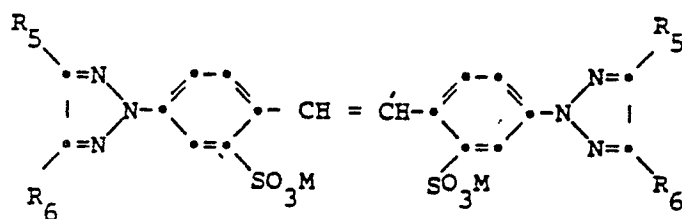
worin

R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder SO_3M ,

R_4 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure bedeuten,

oder der Formel



worin

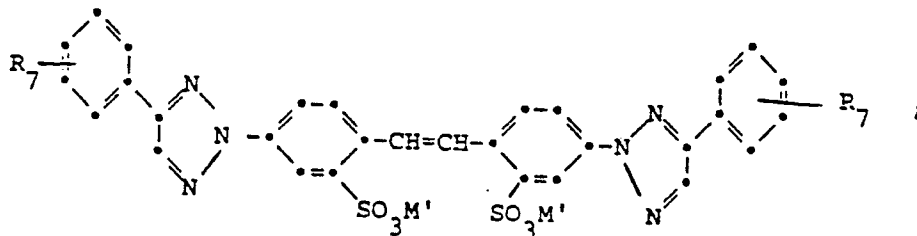
M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure und

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 ,

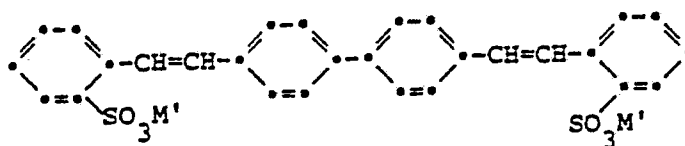
ein Benzolring, ein Benzolring mit einer $-SO_3M$ Gruppe oder R_5 und R_6 zusammen die Ergänzung zu

einem Benzolring bedeuten.

4. Formulierung nach Anspruch 3. dadurch gekennzeichnet, dass sie als Stilbenaufheller einen solchen der Formel



worin R_7 Wasserstoff oder $-SO_3M'$ und M' Wasserstoff, ein Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Aminsäure bedeuten, und insbesondere einen solchen der Formel



5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein oder mehrere Formulierungshilfsmittel enthält, beispielsweise eine oder mehrere Substanzen aus den folgenden Stoffklassen: nichtionische oder anionische Tenside, organische Lösungsvermittler und/oder polare organische Verbindungen.

6. Formulierung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Formulierungshilfsmittel hydrophile organische Lösungsmittel wie etwa niedere einwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole, Aetheralkohole, Glykole, Polyglykole, Glykol- und Polyglykoläther, Amide, Amine oder polare organische Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylmethanphosphonat, Dimethylsulfon, Sulfolan, Aethylen- oder Propylencarbonat und Harnstoff oder substituierte Harnstoffe einsetzt.

7. Formulierung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Formulierungshilfsmittel nicht-ionische Tenside wie Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an höhere Fettsäuren, Fettsäureamide, aliphatische Alkohole, Mercaptane oder Amine, an Alkylphenole, Alkylthiophenole oder Phenylphenole, Blockpolymere aus Aethylenoxiden und höheren Alkylenoxiden, nichtionische Ester der Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, Ester von Polyalkoholen, N-acylierte Alkanolamine und deren Anlagerungsprodukte mit Aethylenoxid und Reaktionsprodukte aus höheren Fettsäuren mit einem Alkanolamin oder anionische Tenside wie Alkylenoxidaddukte mit Sulfat- oder anderen Säureresten, Sulfate N-acylierter Alkanolamine und sulfatierte veresterte Polyoxyverbindungen, einsetzt.

- 33 -

8. Verfahren zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere aus Polyamid, Cellulose und Gemischen von Polyestern und Cellulose bzw. Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer Flotte, welche eine Aufhellerformulierung gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 enthält, behandelt, beispielsweise im Ausziehverfahren.

9. Verfahren zum optischen Aufhellen von Papiermassen, dadurch gekennzeichnet, dass man der Papiermasse eine Aufhellerformulierung gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 einverleibt.

10. Verwendung einer in einem der Ansprüche 1 bis 7 definierten Aufhellerlösung zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere solchen aus Polyamid, Cellulose und Gemischen von Polyestern und Cellulose bzw. Wolle, oder von Papiermassen.

11. Wässriges Bad zum optischen Aufhellen von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, enthaltend einen für die Aufhellung nötigen Anteil einer Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 und gegebenenfalls in der Färbereipraxis übliche Hilfsmittel.

BAD ORIGINAL