



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 060 439
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82101612.8

51 Int. Cl.³: D 01 F 2/16, D 06 L 3/12

22 Anmeldetag: 03.03.82

30 Priorität: 14.03.81 DE 3109828

71 Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

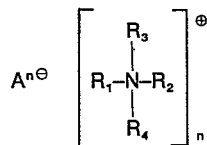
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.09.82
Patentblatt 82/38

72 Erfinder: **Eckstein, Udo, Dr., Morgengraben 2, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Hörnle, Reinhold, Dr., Hufelandstrasse 42, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Koll, Jochen, Am Telegraf 40, D-5068 Odenthal 3 (DE)**
Erfinder: **Möller, Hans-Heinz, Dr., Max Beckmann Strasse 29, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Schäfer, Günter, Zehntweg 46, D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Theidel, Hans, Dr., Tempelhoferstrasse 66, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: AT CH DE FR GB IT LI

54 Weisstönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern.

57 Aufhellersalze der Formel



worin

A das Anion eines anionischen Celluloseweißstörers
R₁ Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,
R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder R₁, oder gemeinsam
unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden,
und

n 1 oder 2 bedeuten,
sind sowohl säure- als auch alkalistabil und eignen sich
deshalb hervorragend zur Einarbeitung in Spinnmassen für
die Herstellung von Celluloseregeneratfasern.

EP 0 060 439 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen K/bo/c

Weißtönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von
Celluloseregeneratfasern

Bei der Spinnfärbung von künstlichen Cellulosefasern unterliegen die verwendeten Farbstoffe den vielfältigsten chemischen Beanspruchungen, die in dieser ungewöhnlichen Kombination bei keinem anderen Färbeverfahren gegeben sind. Beispielsweise müssen die Farbstoffe im hohen Maße sowohl säure- als auch alkalibeständig sein, um die Behandlung in den diversen Spinnbädern unbeschadet zu überstehen.

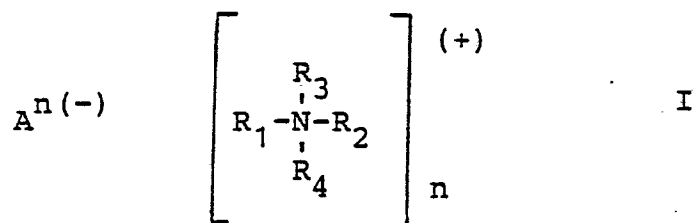
Aus diesem Grunde werden bislang für diese Spinnfärberei fast ausschließlich Pigmente als Farbkörper eingesetzt. Weißtöner zur Spinnfärbung von Celluloseregeneratfasern haben sich hingegen bisher nicht am Markt durchsetzen können. Die üblichen Baumwollweißtöner versagen hier völlig, da sie den oben erwähnten drastischen Beanspruchungen nicht gewachsen sind.

Daher ist bereits vorgeschlagen worden (vgl. DE-PS 1 096 321 = GB-PS 815 742), wasserlösliche Celluloseaufheller durch Umsetzung mit polymeren Aminen zu verlacken und die dabei gewonnenen wasserunlöslichen

Aufhellungsmittel in Spinnmassen zur Herstellung von weißgetönten Cellulosekunstfasern einzuarbeiten.

Es zeigte sich indessen, daß diese Aufhellerlacke zwar säure- und alkalistabil sind, jedoch nur unbefriedigende Aufhelleffekte liefern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man Cellulose regeneratfasern nach der Spinnfärbemethode ohne die genannten Nachteile weißtönen kann, wenn man Spinnmassen einsetzt, die in Wasser praktisch unlösliche niedermolekulare (d.h. keine polymeren Gruppen enthaltende) Aufhellersalze der Formel



enthalten,

worin

A das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners,

R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder R_1 , oder je 2 bzw. 3 dieser Reste gemeinsam unter

Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und

n eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

Geeignete Heterocyclen, die durch 2 der Reste R_2-R_3 gebildet werden können, sind gesättigte 5- oder 6-gliedrige Typen, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin u.a.

Geeignete Heterocyclen, die durch 3 dieser Reste gebildet werden können, sind gesättigte Typen, insbesondere Pyridin.

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1-20 C-Atomen die durch CN, OH, Halogen, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkylcarbonylamino substituiert sein können.

Geeignete Alkenylreste sind insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen.

Geeignete Aralkylreste sind Phenyl- C_1-C_3 -alkylreste.

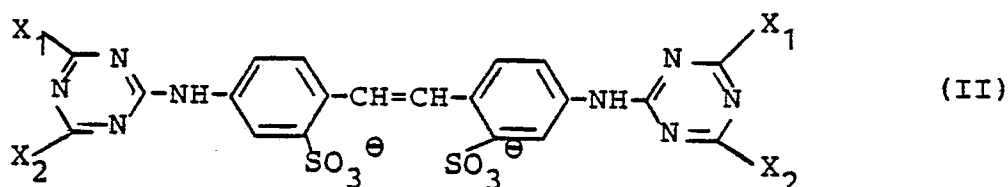
Geeignete Arylreste sind Phenylreste, die durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert sein können.

Geeignete Cycloalkylreste sind vor allem Cyclohexylreste.

Unter "Halogen" wird vorzugsweise Cl und Br verstanden.

Geeignete Celluloseweißtöner, von denen sich der Rest A ableitet, sind Bistriazolylstilben-, Bistilben- und vor allem Bistriazinylaminostilben-disulfonsäuren.

Beispiele für geeignete Reste A sind solche der Formel

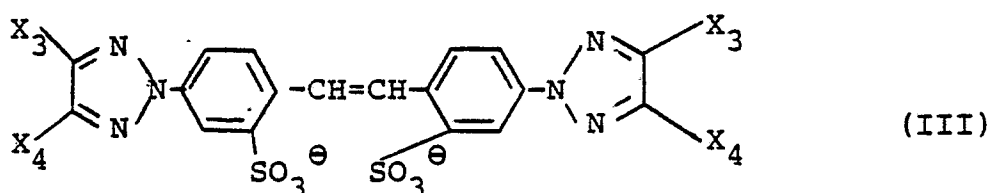


worin

- 5 X_1 Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-propylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)amino, Di-(2-Hydroxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

- 10 X_2 Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X_1 bedeuten,

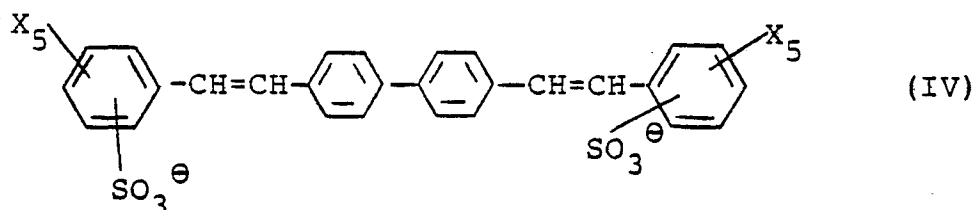
sowie solche der Formel



worin

- 15 X_3 und X_4 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Sulfophenyl bedeuten,

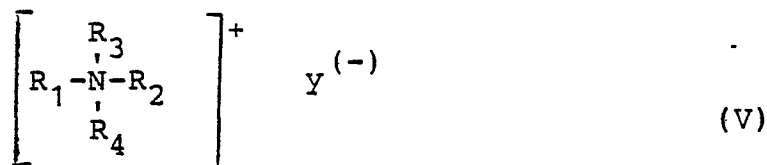
sowie der Formel



worin

X₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

- 5 Bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man optische Aufheller gemäß den Formeln II- IV als Sulfonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, insbesondere deren Alkalisalzen, mit niedermolekularen basischen Stickstoffverbindungen
- 10 der Formel V



worin Y ein farbloses, nichtfluoreszierendes Anion oder OH⁽⁻⁾ bedeutet, umgesetzt.

- 15 Die Umsetzung erfolgt in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Glykol, Glykolphosphorsäuretriäthyläther, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther bei Temperaturen von 20°C bis zur Rückflußtemperatur des entsprechenden
- 20 Lösungsmittel.

Die so erhaltenen schwerlöslichen Aufhellersalze können direkt oder nach vorheriger Feinmahlung oder Flüssigformierung als Aufhellungsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können wie folgt hergestellt werden:

Die Preßkuchen und/oder Pulver werden nach Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes und gegebenenfalls Wasser unter
5 starken Rühren homogenisiert. Danach kann eine Erhöhung der Menge des oberflächenaktiven Stoffes, gegebenenfalls auf die gesamte, für die Stabilität der Dispersion benötigte Menge erfolgen.

Die erhaltene Suspension wird dann vorzerkleinert
10 und naßgemahlen.

Die Vorzerkleinerung kann über Stein- oder Zahnkolloidmühlen erfolgen.

Die anschließende Naßzerkleinerung kann in Kolloid-Schwing-, Kegel- und Vibromühlen sowie in Dissolvern
15 oder in Sub-Mikron-Disperser erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch kontinuierliche Rührwerksmühlen mit Mahlkörpern, vorzugsweise solche aus SiO_2 von 0,2-5 mm Durchmesser verwendet.

Nach der Mahlbehandlung können gegebenenfalls noch
20 weitere Mengen oberflächenaktiven Stoffe oder auch hydrotrope Substanzen wie z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, Konservierungsmittel, Netzmittel, Entschäumer und/oder Wasser zugegeben werden, soweit dies nicht schon zu einem früheren Zeitpunkt z.B. vor der Mahlung
25 erfolgte.

Eine weitere Möglichkeit die erfindungsgemäßen in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellungsmittel und ihre

Dispersionen herzustellen stellt die Kombination des Reaktions- und Mahlvorganges dar:

5 Dazu werden die Alkalisalze der Aufheller gemäß Formel II-IV zusammen mit den basischen Stickstoffverbindungen der Formel V sowie Wasser und oberflächenaktive Stoffe nach Homogenisierung und Vorzerkleinerung naßzerkleinert.

10 Die vollständige Reaktion der Aufhellersalze II-IV mit den basischen Stickstoffverbindungen V findet dabei im Mahlapparat, vorzugsweise in einer kontinuierlichen Rührwerksmühle mit SiO_2 -Mahlkörpern statt.

15 Die nach den beiden Verfahren hergestellten, erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten 1-25 %, vorzugsweise 5 - 20 % der erfindungsgemäßen in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellersalze, 1-50 %, vorzugsweise 5-20 % oberflächenaktive Stoffe, 0-15 % Konservierungsmittel und Wasser, wobei ein Teil des Wassers durch hydro-

trope Substanzen ersetzt werden kann (% = Gewichtsprozent).

20 Als oberflächenaktive Stoffe kommen alle üblichen, kationischen und nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffe in Betracht, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 334 769, Seiten 8-10 (entspricht GB-PS 1 417 071) beschrieben sind.

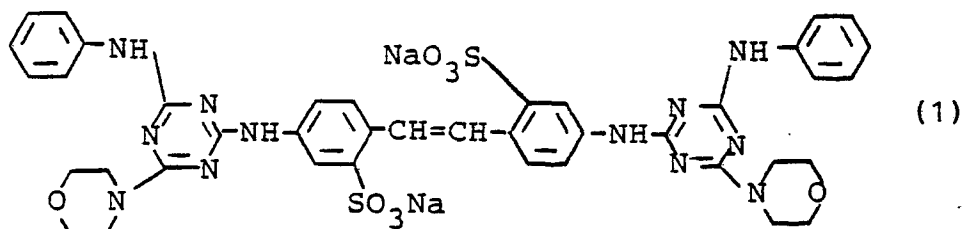
25 Bevorzugt werden nichtionogene Tenside eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen in gelösten oder feinverteilten Zustand eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie eignen sich zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Spinnmassen, insbesondere von Celluloseregeneratfasern wie Reyon und Zellwolle, die zu gewebten und ungewebten Materialien (Vliese) verarbeitet werden können. Sie eignen sich ferner auch zur Aufhellung von Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid, Polyethylen und Polycarbonat, sowie von Papierstreichmassen.

Die Einsatzmenge der Verbindungen I richtet sich nach dem angestrebten Aufhelleffekt. Im allgemeinen genügen 0,01-0,5 Gew.-Prozent reiner Wirksubstanz (bezogen auf das aufzuhellende Fasermaterial).

Beispiel 1

10 g des optischen Aufhellers der Formel



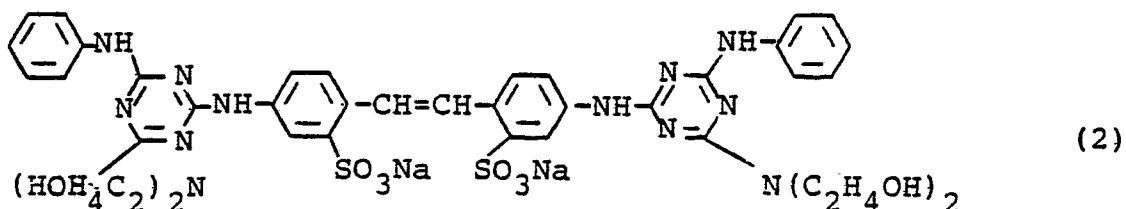
und 10 g Benzyl-n-dodecyldimethylammoniumchlorid werden
 5 in 100 ml Wasser 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Danach
 wird bei ca. 60°C abfiltriert und mit 60°C warmen
 Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man
 14,5 g des quartären Ammoniumsalzes des opt. Aufhellers
 der obigen Formel vom Schmelzpunkt: 258-259°C, das in
 10 n-Butanol umkristallisiert werden kann. Die Substanz
 ist in Wasser unlöslich und zeigt eingearbeitet in
 Viskosespinnmassen auf der Faser hervorragende Weiß-
 effekte.

Beispiel 2

- 15 Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 beschrieben
 wird der Aufheller der Formel (1) mit 7,5 g Benzyl-
 dimethyl-phenylammoniumchlorid umgesetzt. Man erhält
 12,2 g hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt: 259-260°C,
 die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.
- 20 Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich und
 zeigt in Viskose eingearbeitet hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 3

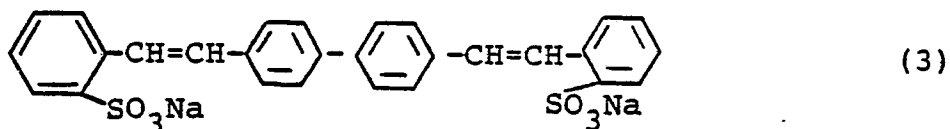
9,6 g des opt. Aufhellers der Formel



5 werden mit 6 g Benzyl-dimethyl-phenylammoniumchlorid in 200 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren bei ca. 50-60°C und Trocknen i. Vak. liefert 8 g hellgelbes Kristallpulver vom Schmp.: 212-215°C, das aus n-Butanol umkristallisiert werden kann. Brillante Weißeffekte auf Reyonfasern.

10 Beispiel 4

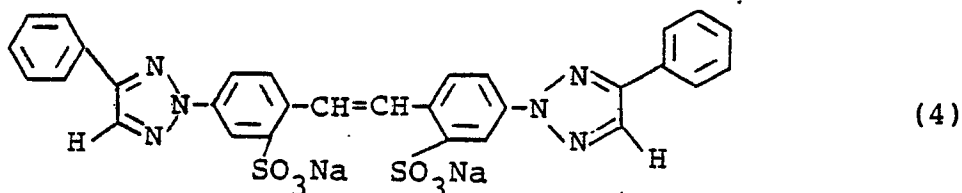
6 g des Aufhellers der Formel



15 werden mit 10 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. liefert 10,3 g fast farblose Kristalle vom Schmp.: 268-270°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

Beispiel 5

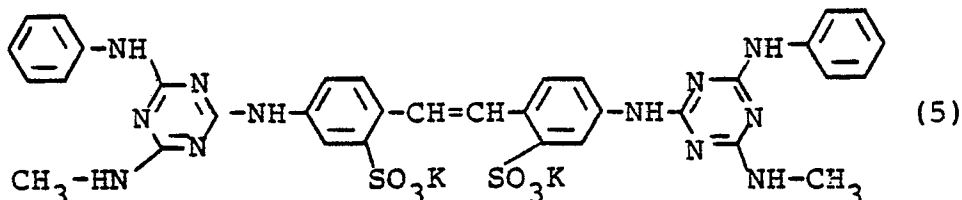
7 g des opt. Aufhellers der Formel



5 werden mit 10 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid in 120 ml Dimethylformamid 2 Stunden am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf 10°C abfiltriert. Man erhält 8,7 g hellgelbe Kristalle vom Schmp.: 182-184°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

Beispiel 6

10 8,5 g des optischen Aufhellers der Formel



15 werden in 100 ml Wasser gelöst und dann mit 10 g Benzyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Absaugen liefert 13 g gelbliche Kristalle vom Schmp.: 224-226°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

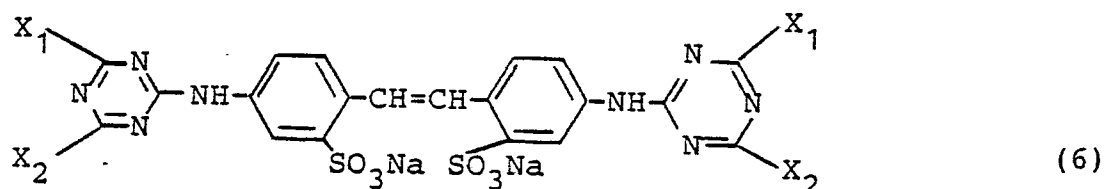
Beispiel 7

10 g des optischen Aufhellers der Formel (1) und 3 g Triethylaminhydrochlorid in 150 ml Wasser werden 1 Std.

am Rückfluß erhitzt, abgekühlt und abfiltriert. Gelbliche Kristalle, die aus Methylglykol umgelöst werden können.

Beispiel 8

- 5 Auf die gleiche Weise, wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben, erhält man weitere schwerlösliche quartäre Ammoniumsalze von opt. Aufhellern, die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel




- 10 mit Ammoniumsalzen der Formel



erhalten werden können.

Die folgende Tabelle enthält die Reste der verwendeten Ausgangsverbindungen (6) und (7).

Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂
8	OCH ₃	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	CH ₃	CH ₃
9	OCH ₃	NH(CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na) CH ₃		CH ₃
10	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₆ H ₅
11	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
12	NH-C ₆ H ₅	NH CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅
13	NH-C ₆ H ₅	NH C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅
14	NH-  -SO ₃ Na	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅
15	NH ₂	NH ₂	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₄ H ₂₉
16	OCH ₃	NCH ₃ (C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
17	NH ₂	NH-C ₅ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
18	NH-C ₆ H ₅	NH-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅
19	NH-C ₆ H ₅	NH(C ₂ H ₄ OH)	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅
20	NH-C ₆ H ₅	NCH ₃ (C ₂ H ₄ OH)	CH ₃	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅

Beispiel 9

20 g des nach Beispiel 1 hergestellten in Wasser unlös-
lichen Aufhellersalzes werden zusammen mit 20 g Emulga-
tor W und 60 g Wasser homogenisiert und mit einer Zahn-
5 kolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird dann
bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perl-
mühle naßzerkleinert. Die resultierende stabile Disper-
sion ist leicht in die Spinnmassen einzuarbeiten und zeigt
ebenfalls auf der versponnenen Faser hervorragende Weiß-
10 effekte.

Beispiel 10

16 g des opt. Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 wer-
den mit 12,8 g Benzyldimethyl-phenyl-ammoniumchlorid,
16 g Emulgator W und 55,2 g Wasser unter Rühren homogeni-
15 siert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die
Suspension wird bei Raumtemperatur und 4 Durchgängen
in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende,
stabile Dispersion ist leicht in die Spinnmasse einzuar-
beiten und zeigt auf der versponnenen Faser hervorragende
20 Weißeffekte.

Beispiel 11

16 g des optischen Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel
1 werden mit 16 g Benzyl-dodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid,
16 g Emulgator W und 52 g Wasser unter Rühren homogeni-
25 siert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die
Suspension wird bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in
einer Perlmühle naßzerkleinert.

Beispiel 12

In gleicher Weise wie in Beispiel 9 beschrieben lassen sich die in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufheller-
salze der Beispiel 4, 5 und 6 sowie die im Beispiel 8
5 beschriebenen Verbindungen (8) - (20) zu stabilen Dis-
persionen formieren.

Beispiel 13

In gleicher Weise wie in den Beispielen 10 und 11 be-
schrieben, lassen sich auch die in Beispiel 8 beschrie-
10 benen Ausgangsprodukte (8) - (20) umsetzen und zu sta-
bilen Dispersionen formieren.

Beispiel 14

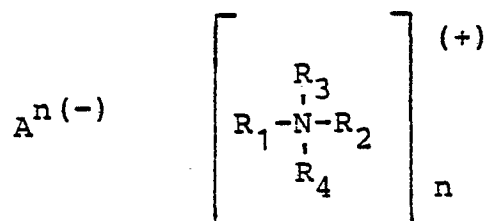
1 kg Viskose (als Xanthogenat in Natronlauge gelöste
7 %ige Cellulose) wird mit 1,2 % der gut geschüttelten
15 Dispersion (16 %ig bezogen auf Wirkstoff), deren Her-
stellung im Beispiel 9 oder 11 beschrieben ist, ver-
setzt; es wird 6 Min. gut gerührt (70 U/Min), bei ca.
200 Torr während 60 Min. entlüftet und dann in ein
Koagulationsbad, bestehend aus Schwefelsäure (8 %), Na-
20 triumsulfat (16 %) und Zinksulfat (3 %), abgesponnen
und in üblicher Weise aufgearbeitet. Eine Beeinflussung
der Spinnbäder konnte weder in sauren noch im alka-
lischen Bereich festgestellt werden.

Ein Vergleich der Aufhellung mit äquivalenten Mengen
25 der Ausgangsverbindung (1) zeigt, daß man mit den ge-
fällten quartären Ammoniumsalz höhere Weißgrade bekommt.

In gleicher Weise kann auch die entsprechende Menge des reinen Wirkstoffes aus Beispiel 1 eingesetzt und versponnen werden.

Patentansprüche

- 1) Weißtönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasser praktisch unlösliche niedermolekulare Aufhellersalze der Formel

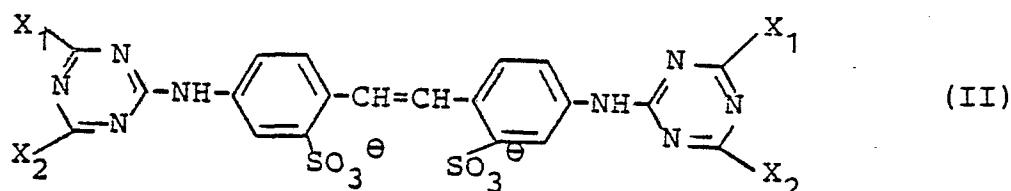


enthalten, worin

- A das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners
- 10 R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,
- R_2 , R_3 oder R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder R_1 , oder je 2 bzw. 3 dieser Reste gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und
- 15 n eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

- 2) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

A für einen Rest der Formel

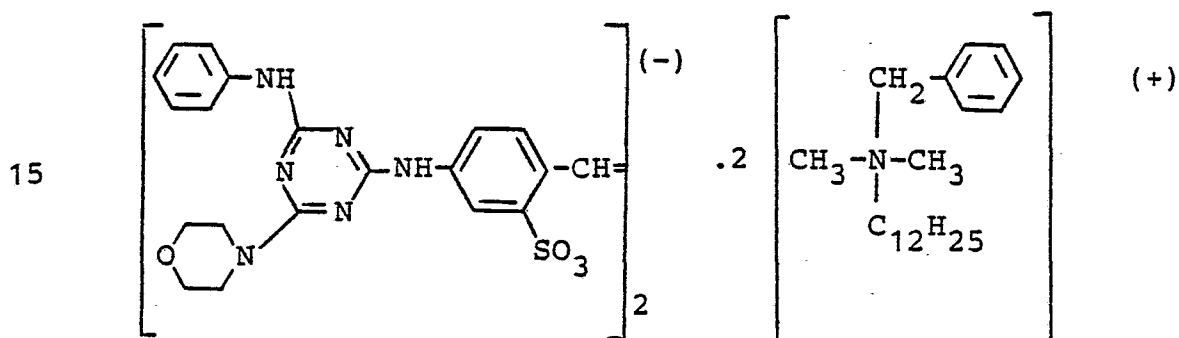


worin

- 5 X_1 Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-propylamino, Di(2-hydroxy-ethyl)amino, Di(2-Hydroxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder 2-Disulfoanilino und
- 10 X_2 Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X_1 bedeuten,

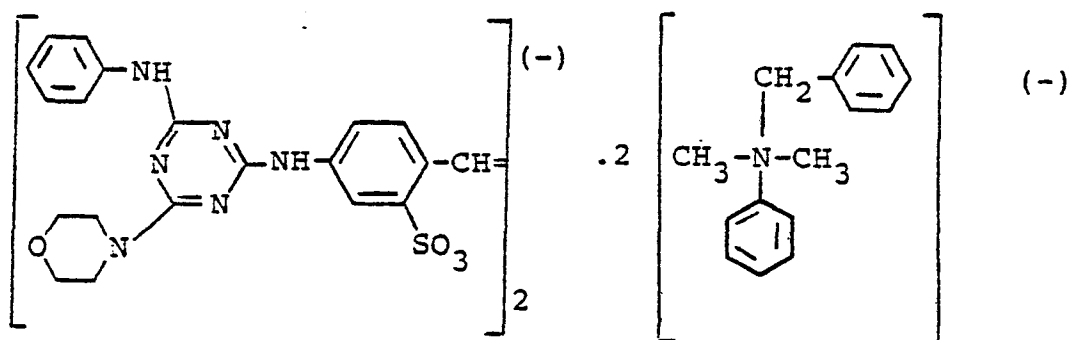
steht.

- 3) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

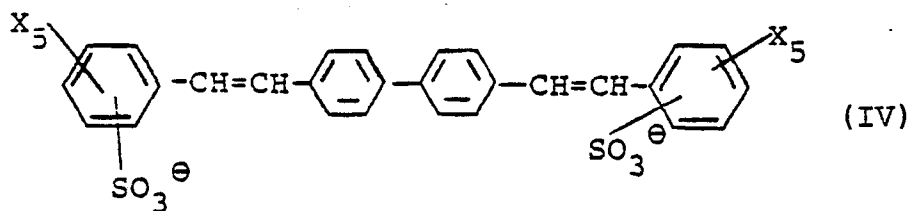
- 4) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

- 5) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

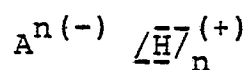
A für einen Rest der Formel



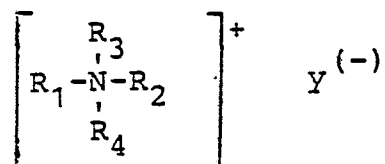
und

X₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

- 6) Verfahren zur Herstellung von Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man optische Aufheller der Formel



bzw. deren wasserlösliche Salze mit n Äquivalenten einer basischen Stickstoffverbindung der Formel



- 5 worin Y ein farbloses, nicht fluoreszierendes, wasserlöslichemachendes Anion oder OH^- bedeutet, umgesetzt, das dabei anfallende, in Wasser praktisch unlösliche Aufhellersalz isoliert und in eine Viskosespinnmasse einarbeitet.
- 10 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das schwerlösliche Aufhellersalz in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.
- 15 8) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den optischen Aufheller zusammen mit der basischen Stickstoffverbindung und den oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.