

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 060 439 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
23.01.85

(51)

Int. Cl.⁴: **D 01 F 2/16, D 06 L 3/12**

(21)

Anmeldenummer: **82101612.8**

(22)

Anmeldetag: **03.03.82**

(54)

Weisstönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern.

(30)

Priorität: **14.03.81 DE 3109828**

(73)

Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, 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: **Theldel, Hans, Dr., Tempelhoferstrasse 66,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.01.85 Patentblatt 85/4

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

(56)

Entgegenhaltungen:
CH - A - 449 843
DE - A - 1 594 846
DE - B - 1 096 321
DE - B - 1 245 032

EP 0 060 439 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Bei der Spinnfärbung von künstlichen Cellulosefasern unterliegen die verwendeten Farbstoffe den vielfältigsten chemischen Beanspruchungen, die in dieser ungewöhnlichen Kombination bei keinem anderen Färbefahren 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 Cellulose regeneratfasern 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-C 1 096 321 = GB-A 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,
R₁, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,
R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₁, 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 R₂–R₃ 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, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₂-Alkylcarbonylamino substituiert sein können.

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

Geeignete Aralkylreste sind Phenyl-C₁–C₃-alkylreste.

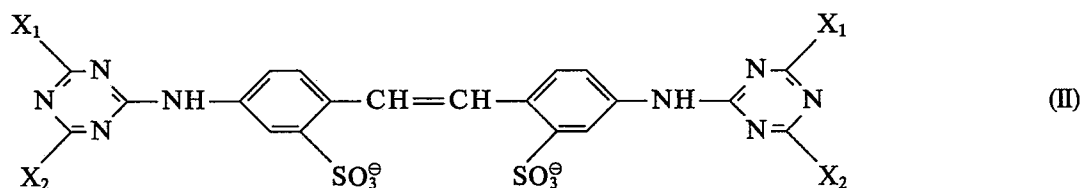
Geeignete Arylreste sind Phenylreste, die durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiert sein können.

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.

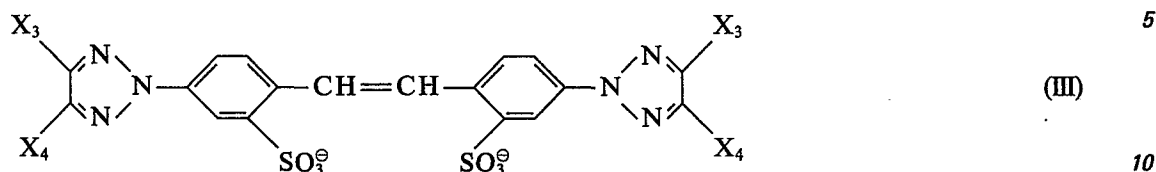
Beispiele für geeignete Reste A sind solche der Formel



worin

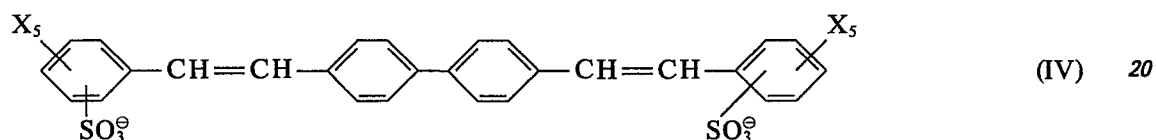
- X₁ Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxypropylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)amino, Di-(2-Hydroxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

X₂ Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X₁ bedeuten,
sowie solche der Formel



worin

X₃ und X₄ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder Sulfophenyl bedeuten,
sowie der Formel



worin

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

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 der Formel V



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

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

Die Vorzerkleinerung kann über Stein- oder Zahnkolloidmühlen erfolgen.

Die anschließende Naßzerkleinerung kann in Kolloid-Schwing-, Kegel- und Vibromühlen sowie in Dissolvern oder in Sub-Mikron-Dispersern erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch kontinuierliche Rührwerksmühlen mit Mahlkörpern, vorzugsweise solche aus SiO₂ von 0,2–5 mm Durchmesser verwendet.

Nach der Mahlbehandlung können gegebenenfalls noch 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 erfolgte.

Eine weitere Möglichkeit die erfindungsgemäßen in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellungsmittel und ihre Dispersionen herzustellen stellt die Kombination des Reaktions- und Mahlvorganges dar:

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.

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.

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 hydrotrope Substanzen ersetzt werden kann (% = Gewichtsprozent).

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

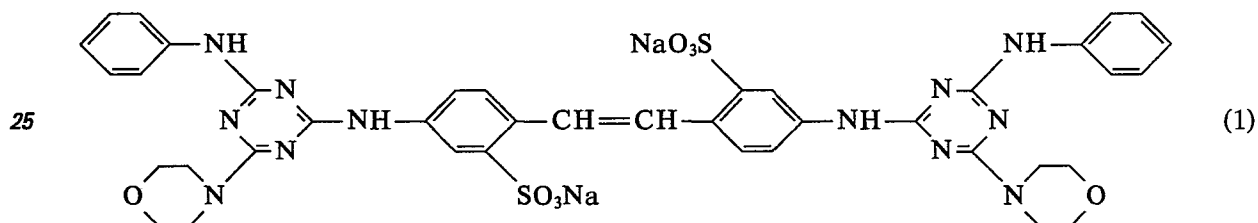
Bevorzugt werden nichtionogene Tenside eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen in gelösten oder feinverteilten Zustand eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie eignen sich zum Weißtönen von Celluloseregeneratfasern wie Reyon und Zellwolle, die zu gewebten und ungewebten Materialien (Vliese) verarbeitet werden können.

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 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 n-Butanol umkristallisiert werden kann. Die Substanz ist in Wasser unlöslich und zeigt eingearbeitet in Viskosespinnmassen auf der Faser hervorragende Weißeffekte.

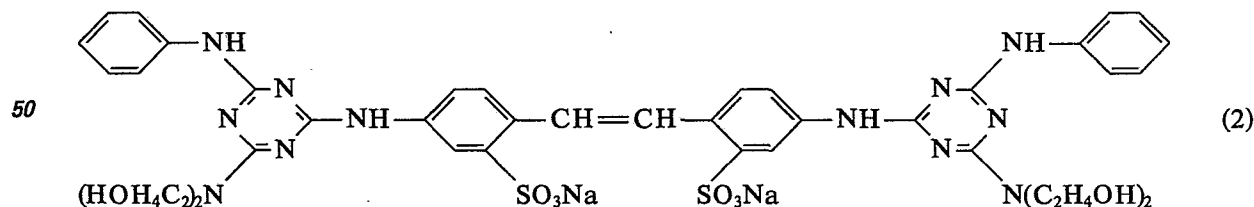
Beispiel 2

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.

Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich und zeigt in Viskose eingearbeitet hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 3

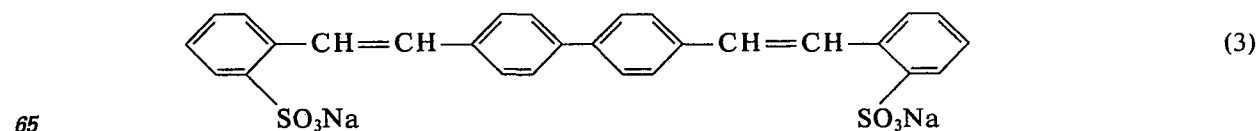
9,6 g des opt. Aufhellers der Formel



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.

Beispiel 4

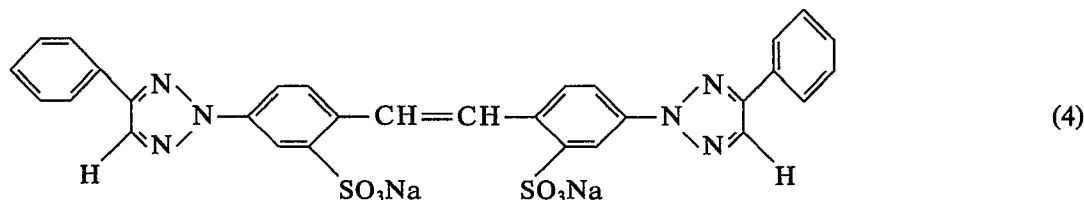
6 g des Aufhellers der Formel



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

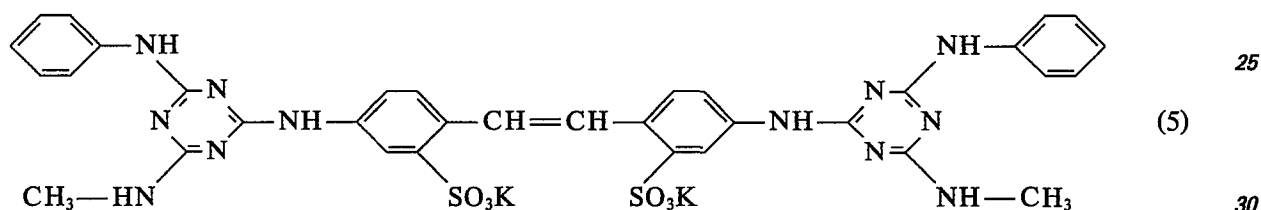
7 g des opt. Aufhellers der Formel



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

8,5 g des optischen Aufhellers der Formel



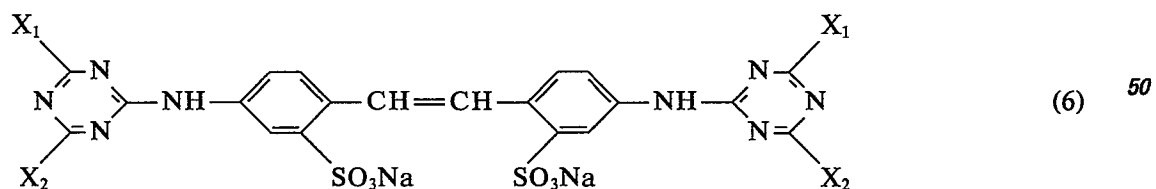
werden in 100 ml Wasser gelöst und dann mit 10 g Benzyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Absaugen liefert 13 g gelbliche Kristalle vom Schmp.: 224–226°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

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

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

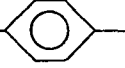


mit Ammoniumsalzen der Formel



erhalten werden können.

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

	Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂
5	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	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	NHCH ₃	CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₂₅
15	13	NH—C ₆ H ₅	NHC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅
20	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
25	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
30	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

35 Beispiel 9

20 g des nach Beispiel 1 hergestellten in Wasser unlöslichen Aufhellersalzes werden zusammen mit 20 g Emulgator W und 60 g Wasser homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird dann bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende stabile Dispersion ist leicht in die Spinnmassen einzuarbeiten und zeigt ebenfalls auf der versponnenen Faser hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 10

45 16 g des opt. Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 12,8 g Benzoldimethyl-phenylammoniumchlorid, 16 g Emulgator W und 55,2 g Wasser unter Rühren homogenisiert 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 einzuarbeiten und zeigt auf der versponnenen Faser hervorragende Weißeffekte.

50

Beispiel 11

55 16 g des optischen Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 16 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid, 16 g Emulgator W und 52 g Wasser unter Rühren homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert.

Beispiel 12

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

Beispiel 13

65 In gleicher Weise wie in den Beispielen 10 und 11 beschrieben, lassen sich auch die in Beispiel 8 beschriebenen Ausgangsprodukte (8)–(20) umsetzen und zu stabilen Dispersionen formieren.

Beispiel 14

1 kg Viskose (als Xanthogenat in Natronlauge gelöste 7 %ige Cellulose) wird mit 1,2 % der gut geschüttelten Dispersion (16 %ig bezogen auf Wirkstoff), deren Herstellung im Beispiel 9 oder 11 beschrieben ist, versetzt; es wird 6 Min. gut gerührt (70 U/Min.), bei ca. 200 Torr (0,26 bar) wähen 60 Min. entlüftet und dann in ein Koagulationsbad, bestehend aus Schwefelsäure (8 %), Natriumsulfat (16 %) und Zinksulfat (3 %), abgesponnen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Eine Beeinflussung der Spinnbäder konnte weder in sauren noch im alkalischen Bereich festgestellt werden.

Ein Vergleich der Aufhellung mit äquivalenten Mengen der Ausgangsverbindung (1) zeigt, daß man mit den gefällten 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

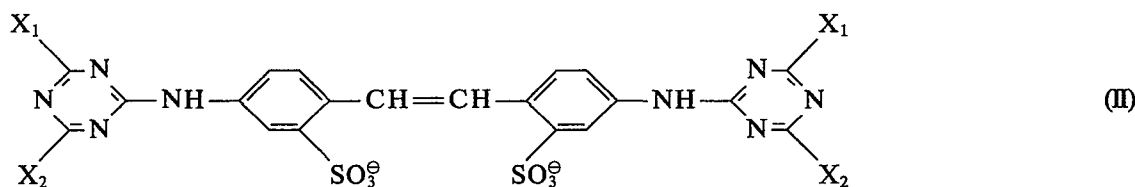


enthalten,
worin

A das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißstörers,
R₁ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl oder Cycloalkyl,
R₂, R₃ oder R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₁, oder je 2 bzw. 3 dieser Reste gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und
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



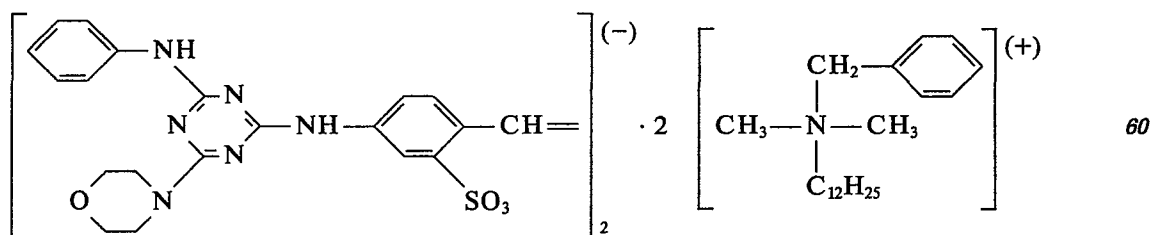
worin

X₁ Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxypropylamino, Di(2-hydroxy-ethyl)amino, Di(2-Hydroxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methylanilino oder Disulfoanilino und

X₂ Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor oder X₁ bedeuten,

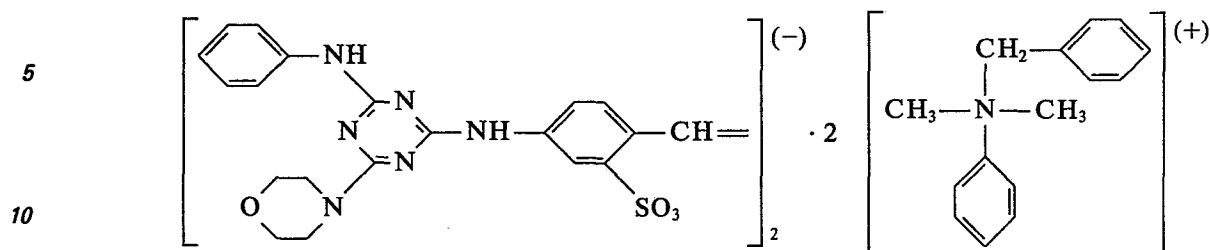
steht.

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



enthalten.

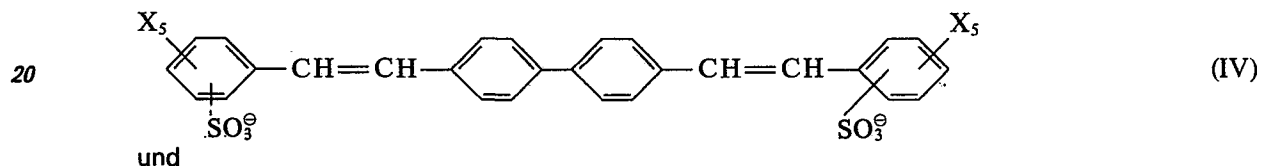
4. Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

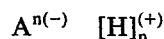
5. Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

A für einen Rest der Formel

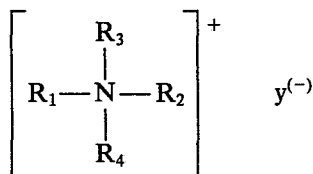


X₅ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

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



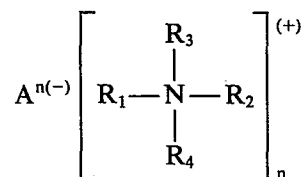
worin Y ein farbloses, nichtfluoreszierendes, wasserlöslichmachendes Anion oder OH⁻ bedeutet, umsetzt, das dabei anfallende, in Wasser praktisch unlösliche Aufhellersalz isoliert und in eine Viskose-spinnmasse einarbeitet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das schwerlösliche Aufhellersalz in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den optischen Aufheller zusammen mit der basischen Stickstoffverbindung und oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.

Claims

1. Whitener-containing spinning dopes for the production of regenerated cellulose fibres, characterised in that they contain virtually water-insoluble lowmolecular brightener salts of the formula



wherein

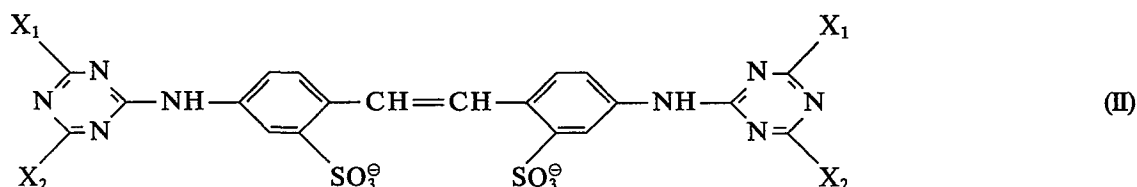
A denotes the anion of a high-affinity anionic whitener for cellulose,

R₁ denotes optionally substituted alkyl, alkenyl, aralkyl, aryl or cycloalkyl,

R_2 , R_3 or R_4 independently of one another denote hydrogen or R_1 , or either 2 or 3 of these radicals jointly form, with the inclusion of the N atom, a heterocyclic structure, and
 n denotes an integer >0 .

2. Spinning dopes according to Claim 1, characterised in that they contain, as brightener salts, those of the formula indicated, wherein

A represents a radical of the formula

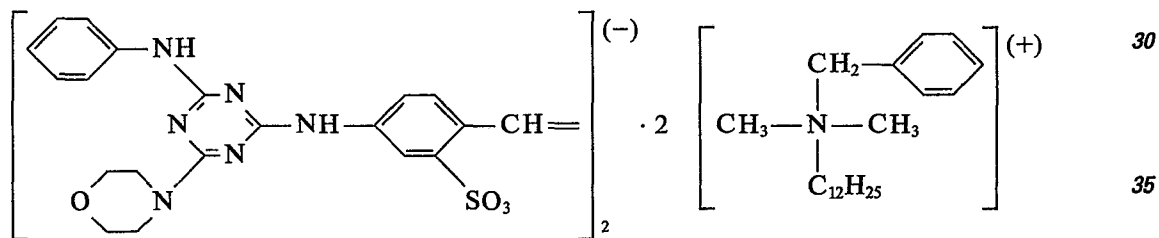


wherein

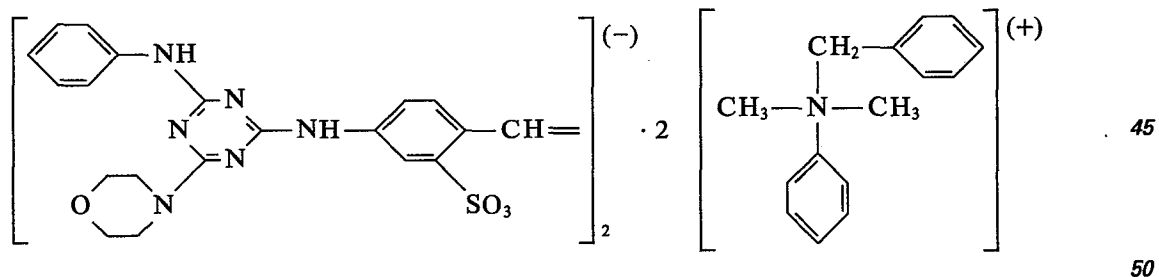
X_1 denotes amino, methylamino, ethylamino, dimethylamino, diethylamino, 2-hydroxyethylamino, 3-hydroxypropylamino, di-(2-hydroxyethyl)-amino, di-(2-hydroxypropyl)-amino, 2-sulphoethylamino, morpholino, anilino, chloroanilino, sulphoanilino, methylanilino or 2-disulphoanilino and

X_2 denotes hydroxyl, methoxy, ethoxy, methoxyethoxy, chlorine or X_1 .

3. Spinning dopes according to Claim 1, characterised in that they contain a compound of the formula

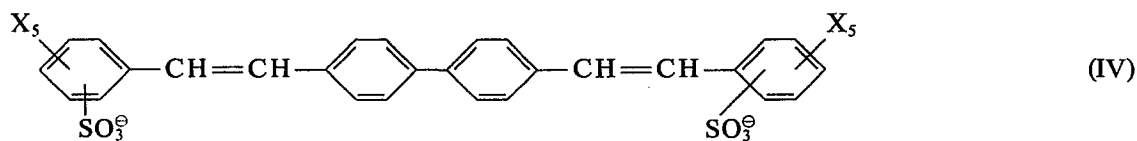


4. Spinning dopes according to Claim 1, characterised in that they contain a compound of the formula



5. Spinning dopes according to Claim 1, characterised in that they contain, as brightener salts, those of the formula indicated, wherein

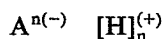
A represents a radical of the formula



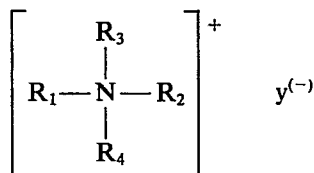
and

X_5 denotes hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, chlorine or sulpho.

6. Process for the preparation of spinning dopes according to Claim 1, characterised in that optical brighteners of the formula



or their water-soluble salts are reacted with n equivalents of a basic nitrogen compound of the formula



wherein

Y denotes a colourless, non-fluorescent anion which imparts solubility in water or OH^- ,

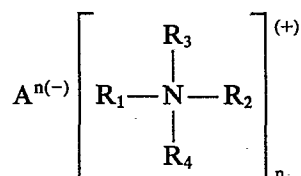
the virtually water-insoluble brightener salt thus obtained is isolated and incorporated into a viscose spinning dope.

7. Process according to Claim 6, characterised in that the sparingly soluble brightener salt is subjected to a wet-comminution in the presence of surface-active substances.

8. Process according to Claim 6, characterised in that the optical brightener is subjected to a wetcomminution together with the basic nitrogen compound and surface-active substances.

Revendications

1. Mélanges à filer contenant des azurants optiques pour la production de fibres de cellulose régénérée, caractérisés en ce qu'ils contiennent des sels azurants de bas poids moléculaire pratiquement insolubles dans l'eau, de formule



dans laquelle

A est l'anion d'un azurant optique anionique pour cellulose de grande affinité

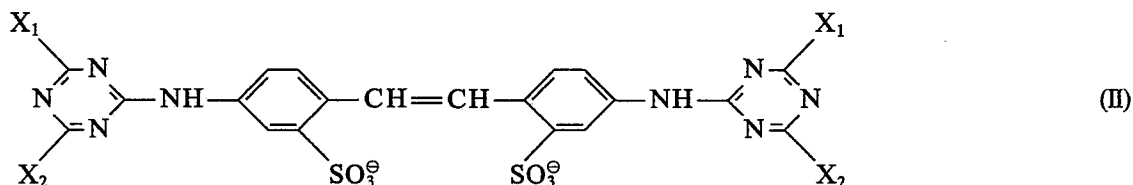
R_1 est un groupe alkyle, alcényle, aralkyle, aryle ou cycloalkyle éventuellement substitué,

R_2 , R_3 ou R_4 représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou R_1 , ou bien 2 ou 3 de ces restes forment ensemble, y compris l'atome d'azote, un hétérocycle, et

n est un nombre entier supérieur à 0.

2. Mélanges à filer suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme sels azurants des sels de la formule indiquée, dans laquelle

A représente un reste de formule

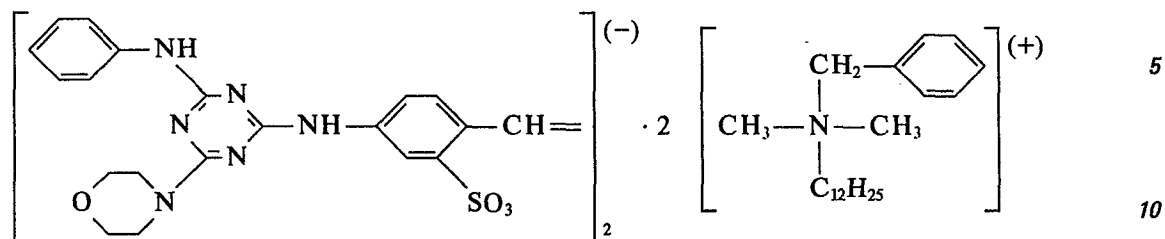


dans laquelle

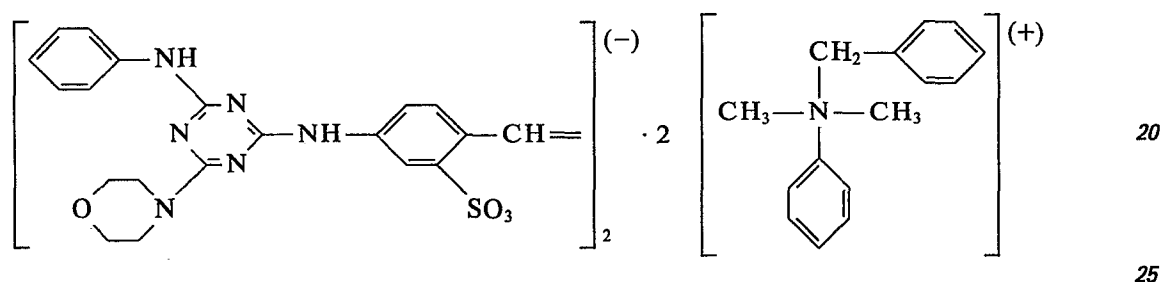
X_1 est un groupe amino, méthylamino, éthylamino, diméthylamino, diéthylamino, 2-hydroxyéthylamino, 3-hydroxypropylamino, di-(2-hydroxyéthyl)amino, di-(2-hydroxypropyl)amino, 2-sulfo-éthylamino, morpholino, anilino, chloranilino, sulfanilino, méthylanilino ou 2-disulfonanilino et

est un groupe hydroxy, méthoxy, éthoxy, méthoxyéthoxy, le chlore ou un groupe X_1 .

3. Mélanges à filer suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent un composé de formule

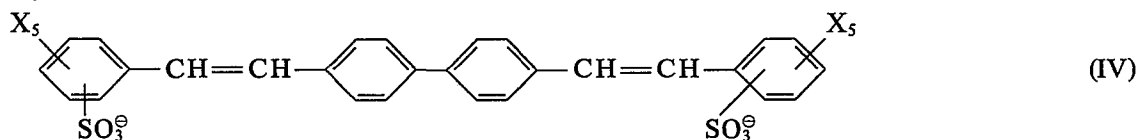


4. Mélanges à filer suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent un composé de formule



5. Mélanges à filer suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme sels azurants des sels de la formule indiquée, dans laquelle

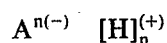
A représente un reste de formule



et

X₅ représente l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, le chlore ou un groupe sulfo.

6. Procédé de production de mélanges à filer suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir des azurants optiques de formule



ou leurs sels hydrosolubles avec n équivalents d'un composé azoté basique de formule



dans laquelle Y désigne un anion hydrosolubilisant incolore non fluorescent ou OH⁻, on isole le sel azurant pratiquement insoluble dans l'eau ainsi obtenu et on l'incorpore à un mélange à filer à base de viscose.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on soumet le sel azurant difficilement soluble à un broyage par voie humide en présence de substances tensio-actives.

8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on soumet l'azurant optique à un broyage par voie humide conjointement avec le composé azoté basique et des substances tensio-actives.