

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 103 539
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83810349.7

(51) Int. Cl.³: D 06 L 3/12, C 09 B 67/00

(22) Anmeldetag: 05.08.83

(30) Priorität: 11.08.82 CH 4811/82
25.05.83 CH 2839/83

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.03.84
Patentblatt 84/12

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

(72) Erfinder: Becker, Carl, Dr., Faidostrasse 9,
CH-4059 Basel (CH)
Erfinder: Heizler, Fritz, Schorenweg 20/11,
CH-4058 Basel (CH)

(54) **Stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate.**

(57) Stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate, welche mindestens

(a) ein in Wasser schwer- bis unlösliches organisches Lösungsmittel, in dem Komponenten (b) gelöst und Komponenten (c) und (d) gelöst oder dispergiert sind,

(b) ein in Wasser schwer- bis unlösliches Trägermedium für die Komponente (c),

(c) ein in Wasser schwer- bis unlösliches Behandlungsmittel, das in Trägermedium (b) löslich oder dispergierbar ist,

(d) eine in Wasser lösliche Säure, deren pH-Wert grösser als 1 ist, und gegebenenfalls zusätzlich

(e) eine feste in Wasser schwerlösliche Carbonsäure,

(f) ein polares Lösungsmittel und/oder weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe, wie z.B. Tenside oder Sequestrierungsmittel enthält.

Die neue Präparation, welche als Behandlungsmittel vorzugsweise optische Aufheller enthält, wird insbesondere zum Aufhellen im sauren Medium von synthetischen Fasermaterialien, vor allem Fertigfabrikaten wie Gardinen oder Leibwäsche, verwendet.

EP 0 103 539 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-14047/1+2/=

Stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate

Vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate. Insbesondere bezieht sie sich auf eine neue, stabile, konzentrierte oder verdünnte, Säure enthaltende Flüssigformulierung eines optischen Aufhellers zum Aufhellen von Fasermaterialien, insbesondere Fertigfabrikaten, wie z.B. Leibwäsche und vor allem Gardinen aus synthetischen Fasermaterialien, vorzugsweise aus Polyesterfasern.

Um nichtkonfektioniertes Textilmaterial optisch aufzuhellen, geht man in der Regel so vor, dass man z.B. in Wasser schwerlösliche optische Aufheller durch ein Ausziehverfahren oder insbesondere durch einen Foulardierprozess auf das Textilmaterial aufbringt und das Material anschliessend bei Temperaturen von über 100°C thermofixiert.

Bei konfektionierten Textilmaterialien erweist sich dieses Verfahren bei hohen Temperaturen als praktisch nicht durchführbar.

Die Versuche, Textilmaterialien, z.B. Polyestergardinen bei tieferen Temperaturen aufzuhellen, führten ebenfalls bisher nicht zu brauchbaren Erfolgen.

Die für das Aufhellen konfektionierter Textilmaterialien angegebene Problematik gilt gleichermassen auch für das Färben bzw. das Ausrüsten dieser Materialien, mit z.B. Antimikrobika, Weichgriffmitteln, UV-Adsorbern, Pigmenten, Weichmachern oder schmutzabweisenden Mitteln.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein neues Applikationssystem zu

finden, das es erlaubt, auch konfektionierte Textilware bei niedrigeren Temperaturen auszurüsten, zu färben oder insbesondere bei Raumtemperatur optisch aufzuhellen.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, dass man zur besagten Behandlung, insbesondere beim optischen Aufhellen von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien, vorzugsweise Textilien aus Polyesterfasern oder Mischgewebe mit überwiegendem Polyesteranteil und vor allem Gardinen aus Polyesterfasern spezifische, Säure enthaltende Präparationen, wie im folgenden beschrieben, einsetzt. Diese Präparationen besitzen eine entsprechend ausgeprägte Wirksamkeit und ermöglichen ein egales Aufziehen. Sie können direkt einem Behandlungsbad, z.B. einer Spülflotte, zugesetzt und dann sogar bei Raumtemperatur in kurzer Zeit auf das Substrat als gegebenenfalls alkalisch gut abwaschbare oder gewünschtenfalls auch permanente Ausrüstung aufgebracht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens

- (a) ein in Wasser schwer lösliches bis unlösliches organisches Lösungsmittel, in dem die Komponente (b) gelöst und die Komponenten (c) und (d) gelöst oder dispergiert sind,
- (b) ein in Wasser schwer lösliches bis unlösliches Trägermedium für die Komponente (c),
- (c) ein in Wasser schwer lösliches bis unlösliches Behandlungsmittel, das in Trägermedium (b) löslich oder dispergierbar ist, und
- (d) eine in Wasser lösliche Säure, deren pK-Wert grösser als 1 ist, enthält.

Neben den genannten Komponenten (a), (b), (c) und (d) kann die erfindungsgemässe Formulierung noch zusätzlich

- (e) eine feste, im Wasser schwerlösliche und vorzugsweise in Lösungsmittel (a) lösliche Carbonsäure und/oder
- (f) ein polares Lösungsmittel sowie weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe enthalten.

Die Komponenten (a), (b), (c), (d), (e) und (f) können als Einzelverbindungen oder als Gemische vorhanden sein.

Bevorzugte Präparationen enthalten Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) oder insbesondere alle angegebenen Komponenten (a), (b), (c), (d), (e) und (f).

Bei den als Komponente (a) in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um solche, die flüchtig, wasserunlöslich oder aber nur beschränkt wasserlöslich sind und gleichzeitig eine organophile bzw. organische Flüssigphase bilden können. Unter beschränkter Wasserlöslichkeit ist eine solche zu verstehen, die bis zu 15 Gew.% erreichen kann. Es wird jedoch eine Wasserlöslichkeit von weniger als 1,0 % und vor allem 0,1 % vorgezogen, d.h. bei Raumtemperatur sollten sich höchstens 10 bzw. 1 Gramm Lösungsmittel in einem Liter Wasser lösen.

Als derartige, in Wasser eine zweite Phase bildende Lösungsmittel seien beispielsweise genannt: Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. n-Butanol, Isobutanol, sekundär Butanol, Pentanole, Hexanole, Trimethylhexanol, Heptanole, Octanole, Benzylalkohol, Phenetol, Phenoxyethanol, Chlorphenoxyethanol, Phenylglykol, Cyclopentanol, Cyclohexanol; aromatische Aldehyde, wie z.B. Benzaldehyd oder Furfurol; Ether, wie z.B. Diisopropylether, Ethylenglykoldibutylether oder Diethylenglykol-diethylether; Ester einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, wie z.B. Essigsäureester, wie 2-Ethylhexylacetat, Isopropylacetat, Methylisoamylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Ethylglykolacetat, Essigsäurebenzylester, Acetessigester, Propionsäureester, Buttersäure-n-butylester, Oxalsäuredibutylester, Adipinsäureester, z.B. -dimethylester oder -diethylester, Sebacinsäureester, Bernsteinsäureester, Malonsäureester, Benzoessäureester oder Salicylsäureester; Ketone, wie z.B. Methylpropylketon, Di-isobutylketon, Methyl-isoamylketon, Ethylbutylketon,

Ethylamylketon, 2-Methylcyclohexanon, Acetophenon, Cyclohexylethylketon, Benzylethylketon oder Phenylethylketon; aromatische, gegebenenfalls durch Halogen oder Nitrogruppen substituierte, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol; Alkylbenzole wie, z.B. Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Ethylbenzol oder Methylethylbenzol; Chlorbenzole, Nitrobenzol, Diphenylalkane, alkylsubstituierte Diphenylalkane, alkylsubstituiertes Diphenyl, Chlordiphenyl, Trichlordiphenyl, Dibenzyltoluol, benzylierte Xylole, Terphenyl, hydriertes Diphenyl oder Terphenyl, Tetralin, Naphthene; aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt über 40°C; halogenierte, niederealiphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Trichlorethan, Trichlorethylen oder Perchlorethylen, polyhalogenierte Paraffine wie Chlorparaffin; ferner Mesityloxid, Isophoron, Benzonitril, Acrylnitril, Hexylcellosolve oder Phenylcellosolve. Es können auch Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.

Besonders vorteilhaft sind Lösungsmittel mit Flammpunkt über 40°C, vorzugsweise über 50°C, die nicht giftig sind und nicht stark oder zumindest angenehm riechen und die sich leicht und vollständig entfernen lassen, wie z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe; Alkylbenzole, wie z.B. Trimethylbenzol, Methylethylbenzol oder Ethylbenzol; Hexanole, 2-Ethylhexanol, Oleylalkohol, Benzylalkohol, Phenoxyethanol, Essigsäureester, wie z.B. Essigsäurehexylester, Essigsäure-2-ethyl-hexylester, Essigsäure-2-ethyl-butylester oder Essigsäurecyclohexylester oder Essigsäurephenylester; Malonsäurediester, wie z.B. Malonsäuredimethyl- oder -diethylester; Bernsteinsäurediester, wie z.B. Bernsteinsäuredimethyl- oder -diethylester; Benzoessäureester (Methyl-, Ethyl-, Butyl-); Dialkylketone mit einer mittleren Zahl von Kohlenstoffatomen vorzugsweise mit insgesamt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylbutylketon, Diisobutylketon, Methylisoamylketon oder Isobutylheptylketon; Ethylenglykoldibutylether, wie z.B. Ethylenglykol-n-butyl-tert.butylether oder Ethylenglykol di-tert.butylether, Perchlorethylen oder deren Gemische.

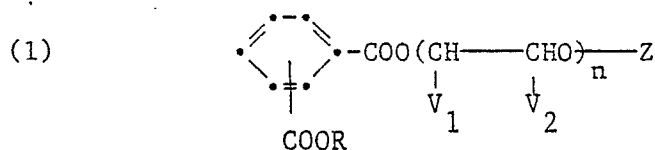
Bevorzugte Lösungsmittel (a) sind aliphatische Kohlenwasserstoffe (Flammpunkt über 50°C, Siedepunkt 175-260°C), Perchlorethylen, Malonsäurediethylester, Bernsteinsäurediethylester, Benzylalkohol, Phenoxyethanol, Benzoessäurebutylester oder deren Gemische.

Die das Trägermedium lösenden Lösungsmittel, die in der Regel in Wasser eine zweite Phase bilden, sind nur für das gleichmässige Aufbringen des Trägers auf das lipophile Substrat notwendig. Nach der Applikation sind sie eher überflüssig und sollten entweder abdunsten oder im Spülwasser verbleiben.

Das Trägermedium (b) kann flüssig oder fest sein oder auch aus einer Kombination von festen und flüssigen Trägersubstanzen bestehen. Unter flüssigen Trägermedien sind organische, lipophile Flüssigkeiten mit extrem niedrigem Dampfdruck (≤ 1 mm bei 150°C), z.B. sogenannte Weichmacher oder Plastifizierungsmittel, zu verstehen. Besonders vorteilhaft sind Glycerintriester wie Triacetin, Phosphorsäureester; acyclische (aliphatische) Dicarbonsäureester, z.B. höhere Adipate, wie Adipinsäuredioctylester, Phthalsäuremono- oder -diester, ferner Fettsäureester oder Epoxidweichmacher.

Der Esteranteil der Phthalsäureester leitet sich bevorzugt von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ab. Dabei sind Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredibutyl- oder Phthalsäure-di-2-ethylhexylester, Phthalsäure-di-3,5,5-trimethylhexylester, Phthalsäuredioctylester oder Phthalsäurediisononylester gut geeignet. Besonders bevorzugt unter diesen sind die Diester der Phthalsäure mit Alkanolen mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen.

Sehr vorteilhaft sind auch gemischte Phthalsäureester von Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, vor allem Stearylalkohol oder $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ Alfolen, und Alkylenglykolen oder Alkylenglykolmonoalkylethern. Bei den Alfolen handelt es sich um lineare primäre Alkanole. Bevorzugt sind dabei Phthalsäurediester der Formel



in der R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorteilhafterweise Alkyl oder Alkenyl je mit 6 bis 22

Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, von V_1 und V_2 eines Wasserstoff oder Methyl und das andere Wasserstoff, Z Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl und n 1 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3 bedeuten. Die Estergruppe-COOR kann in o-, m- oder p-Stellung sein. Vorzugsweise befindet sie sich in o-Stellung und bildet somit die o-Phthalsäurediester.

Vorzugsweise bedeutet in der Formel (1) R Alkyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und V_1 und V_2 je Wasserstoff. Z ist vor allem Wasserstoff.

Weitere Einzelheiten über die Zusammensetzung der als Trägermedium (b) in Betracht kommenden gemischten Phthalsäureester, einschliesslich ihrer Herstellung, sind in der deutschen Offenlegungsschrift 2 834 412 beschrieben.

Die Einsatzmengen der Phthalsäurediester bewegen sich nach der vorliegenden Erfindung zweckmässig zwischen 2 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Präparation.

Bevorzugt ist das Trägermaterial fest und lipophil. Es sollte zweckmässigerweise das Behandlungsmittel (c) lösen, oder, sofern (c) unlöslich ist, in feiner Dispersion halten können. Vorzugsweise löst das Trägermedium die erfindungsgemäss mitverwendete Komponente (c) und ist selbst im Lösungsmittel (a) gelöst. Ein geeignetes Trägermedium wird entsprechend der Art des zu verwendenden Behandlungsmittels ausgewählt sowie entsprechend dem Verwendungszweck der erfindungsgemässen Präparation. Das in der erfindungsgemässen Präparation verwendete Trägermedium (b) dient nach erfolgter Applikation in der Regel als festes Lösungsmedium und, insbesondere, wenn das Behandlungsmaterial (c) in (a) und (b) nicht löslich ist als Bindemittel für das Behandlungsmaterial, ferner gegebenenfalls gleichzeitig als Ausrüstmittel (Weichmachungsmittel, schmutzabweisendes Mittel, Appreturmittel) für das zu behandelnde Textilmaterial.

Besonders günstig als Trägermedien für die vorliegende Präparation sind organolösliche Kunstharze, wie z.B. Petroleum-Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze, Esterdiolalkoxylate, Ketonharze, Polyamidharze, Sulfonamidharze, Siliconharze, Isobutyraldehyd-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze; Homo- und Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Acrylamid, Methacrylamid, Ethylen, Vinylbutyral, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylalkohol, Vinyltoluol, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylacetat/Vinyllaurat, ferner Vinylacetal/Vinylacetat/Vinylalkohol-terpolymere, Polyolefine, Polyeoxide, Polyamide, Polyaminoamide, Polyurethane, Polyhydantoine, Polycarbonate, Polysulfone, modifizierte Polyvinylpyrrolidone, Nitrocellulose; Celluloseether, wie z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Benzylcellulose; Cellulosester, wie z.B. Celluloseacetate, Cellulosepropionate, Cellulosebutyrate, Celluloseacetobutyrate, sowie lineare Polyester. Bevorzugt sind auch saure Harze, wie z.B. Polyanhydridharze, da sie in alkalischen Waschprozessen leicht wieder entfernt werden können.

Für Anwendungen, bei denen weniger die optische Aufhellung, sondern andere Ausrüstungsziele, z.B. Färbung, Griffappretur im Vordergrund stehen, kommen auch Polymere und Harze (b) infrage, die nicht gänzlich farblos sind, wie z.B. Kolophoniumharze, Alkydharze, Polyethylenwachse, Phenol-Formaldehydharze, Polybenzimidazole.

Solche Kunstharze sind z.B. in den Lackrohstoff-Tabellen von Dr. Erich Karsten, 5. Auflage, 1972, C.R. Vicentz-Verlag, Hannover, näher beschrieben.

Die Einsatzmengen der Kunstharze bewegen sich nach der vorliegenden Erfindung zweckmässig zwischen 0,5 und 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 und 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Präparation.

Anstelle von oder vorzugsweise in Kombination mit neutralen Harzen eignen sich als Komponente (b) insbesondere auch Phthalsäuremonoester, die durch Veresterung der o-Phthalsäure mit einem Fettalkohol von vorzugsweise 10 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden. Bevorzugte Phthalsäuremonoester haben einen Erweichungspunkt von mindestens 50° C. Beispiele derartiger carbonsaurer Ester sind Phthalsäuremonostearylester, Phthalsäuremonobehenylester und Monoester aus Phthalsäure und einem $C_{10}-C_{14}$ -Fettalkoholgemisch, wie z.B. den Alfolen. Die Phthalsäuremonoester werden bevorzugt auch in Kombination mit der Komponente (e) und insbesondere mit Stearinsäure eingesetzt. Je nachdem ob die Phthalsäuremonoester allein als Komponente (b) oder in Kombination mit den neutralen Harzen und/oder der Komponente (e) eingesetzt werden, bewegen sich die Einsatzmengen der Phthalsäuremonoester zweckmässig zwischen 2 und 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 und 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der gesamten Präparation. Die Phthalsäuremonoester werden nicht nur als Komponente (b) eingesetzt, sondern sie dienen auch zur Verbesserung der Abwaschbarkeit, z.B. durch alkalische Wäsche, der erfindungsgemäss aufgebrachten Ausrüstungen.

Als in Wasser schwerlösliche bis unlösliche Behandlungsmittel (Komponente (c)) kommen hierbei insbesondere optische Aufheller (Weisstöner) sowie Farbstoffe, wie z.B. Dispersionsfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe oder lösungsmittellösliche Farbstoffe, feindispersierte lipophile Bunt- und Weisspigmente, Antistatika, Antimikrobika, Geruchsstoffe, Gerbstoffe, UV-Absorber, Mottenschutzmittel, Hydrophobiermittel, Weichgriffmittel, Weichmacher oder schmutzabweisende Mittel in Betracht. Diese Behandlungsmittel können je nach Verwendungszweck einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Als Schwer- bis Unlöslichkeit ist eine Löslichkeit von weniger als 0,05 % bei Raumtemperatur zu verstehen.

Erfindungsgemäss besonders bevorzugte Behandlungsmittel sind in Wasser schwer lösliche optische Aufheller, welche vorzugsweise für Chemiefasern, z.B. Polyamidfasern, Polyacrylnitrilfasern und vor allem Polyesterfasern, Verwendung finden.

Die optischen Aufheller können beliebigen Aufhellerklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um Cumarine, Triazolcumarine, Benzocumarine, Oxazine, Pyrazine, Pyrazoline, Diphenylpyrazoline, Stilbene, Styrylstilbene, Triazolylstilbene, Bisbenzoxazolylethylene, Stilbene-bis-Benzoxazolë, Phenylstilbenbenzoxazole, Thiophen-bis-Benzoxazole, Naphthalin-bis-Benzoxazole, Benzofurane, Benzimidazole, Furan-bis-Benzimidazole und Naphthalimide.

Es können auch Mischungen von optischen Aufhellern bzw. von optischen Aufhellern mit geeigneten blau- bis violettfarbigen Nuancierfarbstoffen erfindungsgemäss verwendet werden. Die optischen Aufheller können auch in Kombination mit lipophilisierten Weisspigmenten eingesetzt werden, wobei die Weisspigmente in Thermoplasten, wie z.B. Polyester oder Polyamid eingebettet und in fein verteilter Form vorhanden sind.

Weitere wichtige Behandlungsmittel, die erfindungsgemäss speziell für Keratinfasern (Wolle) eingesetzt werden können, sind Antimikrobika, wie z.B. halogenierte Hydroxydiphenylether und Mottenschutzmittel, z.B. auf Harnstoffbasis oder vor allem 5-Phenylcarbamoylbarbitursäureverbindungen und/oder Pyrethroide wie Permethrin oder Cypermethrin.

Die Komponente (d) ist wasserlöslich und vorzugsweise auch in Lösungsmittel (a) löslich. Sie kann jedoch im Lösungsmittelmedium (a) auch nur dispergiert sein.

Bei der erfindungsgemässen Präparation werden insbesondere als Komponente (d) wasserlösliche Säuren mit einem pK-Wert von 1 bis 6 bevorzugt.

Beispiele hierfür sind aliphatische Monocarbonsäuren mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, halogenierte Essigsäure, wie Monochloressigsäure, Dichloressigsäure oder Trifluoressigsäure, Hydroxyessigsäure, Glykolsäure oder Milchsäure; cycloaliphatische Monocarbonsäuren wie Cyclohexancarbonsäure; araliphatische Carbonsäuren wie Phenylessigsäure;

aromatische Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, Naphtoesäure, Salicylsäure, m- oder p-Hydroxybenzoesäure oder Nicotinsäure; aliphatische Di- oder Tricarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Maleinsäure, Methylmaleinsäure; ferner Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Alkylbenzolsulfonsäure, wie z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, Citraconsäureanhydrid, Sulfaminsäure oder Phosphorsäure sowie Phosphorsäure-mono- oder -dialkylester, deren Alkylreste 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten können.

Die genannten Säuren können auch in Gemisch mit sauren oder sauer hydrolysierenden Salzen derartiger Säuren, wie z.B. die entsprechenden Ammoniumsalzen oder auch den entsprechenden Alkalimetallsalzen sowie auch mit weiteren wasserlöslichen sauren oder neutralen anorganischen Salzen, wie z.B. Kaliumhydrosulfat, Natriumhydrosulfat, Ammoniumhydrosulfat, Diammoniumsulfat, Diammoniumphosphat, Dinatriumhydrophosphat, Natriumdihydrophosphat oder Kaliumdihydrophosphat eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die sauren oder sauer hydrolysierenden Salze anstelle der freien Säuren eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil verwendet man als Komponente (d) die stärkeren der aliphatischen Carbonsäuren, d.h. Mono- oder Dicarbonsäuren mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Mono- oder Dichloressigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Gemische. Die bevorzugten Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure oder das Dicarbonsäuregemisch aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure. Bevorzugt werden auch saure Phosphorsäureester, wie z.B. die obengenannte Phosphorsäure-mono- und/oder -dialkylester.

Die Menge der als Komponente (d) verwendeten Säure hängt in der Regel von der Stärke der Säure, d.h. dem Dissoziationsgrade der Säure ab.

Im allgemeinen haben sich Mengen von 3 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Präparation, bewährt.

Die Säure (d) dient vor allem der Einstellung des pH-Wertes der bei der Verwendung der erfindungsgemässen Präparationen hergestellten wässrigen Flotten, wobei der pH-Wert dieser Flotten in der Regel 2 bis 6 und vorzugsweise 3,0 bis 5,5 beträgt.

Durch den Zusatz der Säurekomponente (d) zur erfindungsgemässen Präparation wird die Ausziehrate dieser neuen Formulierungen merklich gesteigert. Man erhält somit bei Anwendung von Formulierungen auf Basis von optischen Aufhellern höhere Weissgrade infolge intensiver Fluoreszenz. Entsprechend gute Ergebnisse werden jedoch auch erreicht, wenn der Zusatz der Komponente (d) anstelle zur erfindungsgemässen Präparation separat ins wässrige Applikationsbad vorgenommen wird.

Bei den als fakultative Komponente (e) in Frage kommenden wasserschwerlöslichen Carbonsäuren handelt es sich vor allem um Fettsäuren, die vorteilhafterweise 8 bis 24, vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen und ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt sein können, wie z.B. die Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Kokosfett ($C_{10}-C_{16}$)-, Talgfett-, Behen-, Lignocerin-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oelein-, Linol-, Linolen-, Ricinol-, Eicosen-, Docosen-, Hiragon-, Eläostearinsäure, Lican-, Parinar-, Arachidon- oder Clupanodonsäure.

Weitere wasserschwerlösliche Carbonsäuren, die erfindungsgemäss als Komponente (e) eingesetzt werden können, sind Abietinsäure, Anissäure, Gallussäure, Zimtsäure, Phthalsäure oder Trimellithsäure. Im Vordergrund des Interesses stehen als Komponente (e) Laurinsäure, Palmitinsäure, Behensäure oder insbesondere Stearinsäure, bzw. Stearin. Die Komponente (e) wird vorzugsweise in Kombination mit den als Komponente (b) eingesetzten neutralen Harzen verwendet. In gewissen Fällen können

die Carbonsäuren der Komponente (e) auch als Trägermedium (b) in Betracht kommen. Die Komponente (e) dient wie die Phthalsäuremonoester insbesondere zur Verbesserung der Abwaschbarkeit durch alkalische Wäsche der erfindungsgemäss aufgebrauchten Ausrüstungen.

Die Einsatzmengen der wasserschwerlöslichen Carbonsäuren (Komponente (e)), bewegen sich zweckmässig zwischen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Präparationen als polares Lösungsmittel (f) Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Ein solcher Zusatz dient dazu, die Verteilung der Präparation bei der Anwendung in wässrigen Medien zu verbessern, d.h. die sich bildenden Tröpfchen der organischen Phase feiner aufzuteilen, so dass sie nicht zu schnell koaleszieren. Beispiele von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln sind aliphatische C_1 - C_3 -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder die Propanole; Alkylenglykole, wie z.B. Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen, wie z.B. Ethylenglykolmonomethyl-, ethyl- oder -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether; Ketone, wie z.B. Aceton und Diacetonalkohol; Ether, wie Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril, N-Methylpyrrolidon, γ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff oder Tetramethylsulfon. Auch Mischungen der genannten Lösungsmittel können verwendet werden.

Bevorzugte erfindungsgemässe Präparationen enthalten mindestens folgende Komponenten:

(Aa) ein in Wasser schwer lösliches bis unlösliches organisches Lösungsmittel mit Flammpunkt über 50°C,

(Bb) ein organolösliches Kunstharz oder einen Phthalosäuremono- oder -diester oder ein Gemisch davon

(Cc) einen in Wasser schwerlöslichen optischen Aufheller und

(Dd) eine aliphatische Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch dieser Säuren.

Als Komponente (Dd) können vorzugsweise auch saure Phosphorsäure-ester, wie z.B. Phosphorsäure- mono- oder -dialkylester, deren Alkylbestandteile 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, verwendet werden.

Ausser den Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) und (f), kann die erfindungsgemässe Präparation zusätzlich Sequestrierungsmittel und/oder geringe Mengen anionischer, kationischer, amphoterer oder nichtionogener Tenside enthalten.

Als Sequestrierungsmittel oder chelatbildende Verbindungen können anorganische komplex bildende Verbindungen, wie z.B. wasserlösliche Polyphosphate, Polymetaphosphate oder Pyrophosphate und vorzugsweise deren Alkalimetallsalze oder Magnesiumsalze in Betracht kommen, sowie organische komplex-bildende Verbindungen wie basische Stickstoffverbindungen, welche mindestens zwei stickstoffgebundene, gegebenenfalls weitersubstituierte Phosphonatmethyl- oder Carboxymethylgruppen enthalten. Es handelt sich bei diesen Stickstoffverbindungen um Aminoalkylenessigsäuren, Aminocycloalkylenessigsäuren sowie um Aminoalkylenphosphonsäuren, N-Sulfoalkanaminophosphonsäuren, wie z.B. um Nitrilotriessigsäure, Ethylendiaminotetraessigsäure, β -Hydroxyethyl-ethylendiaminotriessigsäure, Cyclohexylendiaminotetraessigsäure, Diethylentriaminopentaessigsäure bzw. Nitrilotris-(methylenphosphonsäure), 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, N-Sulfoethan-1-amino-ethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-3-

amino-propan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamino-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triamino-penta(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamino-tetra(methylenphosphonsäure) sowie um die wasserlöslichen Salze z.B. Natriumsalze oder Magnesiumsalze dieser Säuren.

Weiter definitionsgemässe organische komplexbildende Substanzen sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Polycarbonsäuren wie die Zitronen- oder Gluconsäure sowie wasserlösliche Homopolymerisate der Acrylsäure oder Maleinsäure, vor allem Polymaleinsäureanhydrid sowie Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure, Methacrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Copolymerisate aus Maleinsäure und Styrol, Maleinsäure und einem Vinylester oder Maleinsäure und einem Vinylether und vorzugsweise deren wasserlösliche Alkali- metall- oder Ammoniumsalze.

Gut geeignete Sequestrierungsmittel sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Gluconsäure und deren Salze. Bevorzugte Sequestrierungsmittel sind Alkalimetallhexametaphosphate und insbesondere Natriumhexametaphosphat.

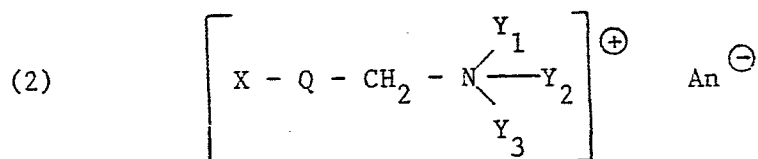
Die Einsatzmengen, in denen die Sequestrierungsmittel zur Verbesserung der Stabilisierung der Präparation zugesetzt werden, bewegen sich zweckmässigerweise zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Präparation.

Als Tenside kommen vorzugsweise nichtionogene oder kationische Tenside in Betracht. Die nichtionogenen Tenside dienen in erster Linie, um die organische Phase labil anzuemulgieren.

Die anionischen Tenside sind vorzugsweise saure Derivate von Alkylenoxidaddukten, beispielsweise saure Ethergruppen oder vorzugsweise Estergruppen von organischen oder anorganischen Säuren enthaltende, vorzugsweise sulfatierte, Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, besonders Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oder auch Styroloxid an aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt mindestens 4, vorzugsweise mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufweisende organische Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Amidoverbindungen, wie z.B. höhere Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide oder Alkylphenole bzw. Mischungen dieser Stoffe. Diese Anlagerungsprodukte können einen Alkoxylierungsgrad von etwa 2 bis 100, insbesondere 5 bis 40 Ethoxy- und/oder Propoxygruppen aufweisen. Die sauren Ether oder Ester können als freie Säuren oder Salze, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze vorliegen. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylarylsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonate oder Diisobutyl-naphthalinsulfonate wie Sulfonate von Dicarbonsäureester, wie z.B. Dioctylsulfosuccinate.

Die kationischen Tenside können als basische Substituenten beispielsweise Amino-, Imino-, quaternäre Ammonium- oder Immonium-, tertiäre Phosphino-, quaternäre Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen, ferner Thioronium- oder Guanidiniumgruppen enthalten. Bevorzugte basische Substituenten sind tertiäre Aminogruppen und vor allem quaternäre Ammoniumgruppen. Diese enthalten als N-Substituenten vorzugsweise aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Gruppen. Die N-Substituenten können auch fünf- bis achtgliedrige, besonders sechsgliedrige Stickstoffheterocyclen bilden.

Für die Anwendung nach der vorliegenden Erfindung haben sich als kationische Tenside quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



als besonders geeignet erwiesen, worin X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Y_1 und Y_2 Niederalkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, wie z.B. Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

Y_3 Niederalkyl, Hydroxy-Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Carbamoyl-Niederalkyl oder Aralkyl, wie z.B. Benzyl, oder

Y_1 , Y_2 und Y_3 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring,

Q die direkte Bindung oder Sauerstoff und

An[⊖] das Anion einer organischen oder anorganischen Säure, z.B. das Chlorid-, Bromid- oder Methosulfation bedeuten.

Niederalkyl stellt in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Amyl.

Besonders bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind n-Dodecyloxy-methyl-trimethylammoniumchlorid, n-Dodecyl-trimethylammoniumchlorid und vor allem N-Kokosyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchlorid oder N-Kokosyl-N,N-di-2-hydroxyethyl-N-benzylammoniumchlorid.

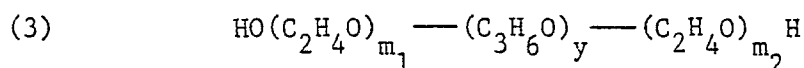
Weitere kationische Tenside, sind quaternäre Polyammoniumpolymere, wie sie in den deutschen Offenlegungsschriften 2,657,582, 2,824,743, 2,840,785 und 2,857,180 beschrieben sind.

Als kationische Tenside kommen auch Monoamine oder Polyamine mit 2 oder mehr basischen Stickstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 5, welche Amine

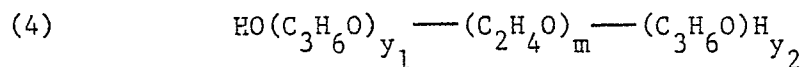
mindestens eine Polyglykoetherkette und mindestens einen lipophilen Substituenten (z.B. Alkenyl oder Alkyl je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen) aufweisen und teilweise oder vollständig quaterniert sein können, in Betracht.

Als amphotere Tenside kommen z.B. Monamine oder Polyamine mit 2 oder mehr basischen Stickstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 5, welche Amine mindestens eine pro basisches Stickstoffatom entsprechende saure, veretherte oder veresterte Polyglykoetherkette und mindestens einen lipophilen Substituenten aufweisen und zudem gegebenenfalls teilweise oder vollständig quaterniert sein können. Unter den amphoteren Tensiden sind die Monoschwefelsäureester von Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettamin oder Fettamingemischen, wie z.B. Talgfettamin, besonders bevorzugt.

Bei den nichtionogenen Tensiden handelt es sich zweckmässig um Alkylenoxidanlagerungsprodukte von 1 bis 50 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, eines drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohols mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eines gegebenenfalls durch Alkyl, Benzyl oder Phenyl substituierten Phenols oder einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt werden auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid verwendet. Diese Blockpolymerisate entsprechen vorzugsweise den Formeln



oder



und können ein Molekulargewicht von 2000 bis 10 000 aufweisen.

Dabei beträgt der Ethylenoxidanteil ($m_1 + m_2$ bzw. m) 10 bis 85 Gewichtsprozent und der Propylenoxidanteil (y bzw. $y_1 + y_2$) 15 - 90 Gewichtsprozent.

Von den nichtionogenen Tensiden sind die Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Fettsäure (je mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen) oder Alkylphenole mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil als Emulgatoren besonders bevorzugt.

Durch den Einsatz von abgestimmten Mengen Tensiden wird ein verlangsamteres und gleichmässigeres Aufziehen der organischen Flüssigkeit auf das lipophile Substrat erreicht.

Die anionischen, amphoteren und nichtionogenen Tenside werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Präparation eingesetzt, während die kationischen Tenside bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise jedoch bis zu höchstens 3 Gew.-% vorhanden sein können.

Gewünschtenfalls können mit oder ohne Tenside als Hilfsstoffe auch an sich unreaktive oder wenig reaktive lipophilisierte Pigmente eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Natriumaluminiumsilikat, Zinksulfid, Kreide; Tone wie Kaolin; sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Besonders bevorzugt sind solche Weisspigmente, die durch Beschichtung mit einem einen Aufheller enthaltenden Polymer, z.B. Polyester, lipophiliisiert und gleichzeitig weissgetönt sind.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen können durch einfaches Verrühren, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen der genannten Komponenten (a), (b), (c) und (d) und gegebenenfalls (e), (f) und/oder Tenside hergestellt werden, wobei homogene Mischungen erhalten werden, die bei Raumtemperatur lagerstabil sind.

Die erfindungsgemässen Präparationen enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung,

- 10 bis 95 Gew.% vorzugsweise 20 bis 80 Gew.% der Komponente (a),
- 2 bis 40 Gew.% der Komponente (b),
- 0,1 bis 20 Gew.% der Komponente (c),
- 2 bis 20 Gew.% der Komponente (d),
- 0 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.% der Komponente (e),
- 0 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.% der Komponente (f),
- 0 bis 3 Gew.% eines anionischen, kationischen, amphoteren und/oder nichtionogenen Tensides
- 0 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew. % eines Sequestrierungsmittels.

Die erfindungsgemässen Präparationen stellen zweckmässigerweise stabile flüssige Formulierungen dar, welche je nach Applikationsform unverdünnt oder verdünnt in Form von Lösungen, wobei als Lösungsmittel Komponenten (a) und (f) geeignet sind, angewendet werden können. Sie können, mit Wasser oder wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säuren vorverschnitten, als zweiphasiges Flüssigsystem eingesetzt werden.

Wenn bei den erfindungsgemässen Präparationen als Behandlungsmittel optische Aufheller vorhanden sind, so können die neuen Formulierungen zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischem halbsynthetischen oder natürlichen organischen Fasermaterialien verwendet werden, welche als Formkörper wie Fäden, Fasern, Flocken oder Vliese vorliegen können.

Vorzugsweise eignen sich die erfindungsgemässen Präparationen zum Behandeln, insbesondere zum optischen Aufhellen von organischem Fasermaterial und vor allem von synthetischem Fasermaterial, wodurch dank dem Säure-Zusatz ein verbesserter Weissgrad erzielt wird.

Als Fasermaterial, das mit den erfindungsgemässen Präparationen optisch aufgehellt werden kann, kommen z.B. Chemiefasern aus natürlichen Polymeren (i) pflanzlicher Herkunft, z.B. Cellulosefasern wie Viskose-, Acetat- und Triacetatfasern und Pflanzeneiweissfasern und (ii) tierischer Herkunft, wie Tiereweissfasern, in Frage.

Im Vordergrund stehen Chemiefasern aus synthetisch gewonnenen Polymeren wie Polykondensatfasern (Polyester-, Polyharnstoff- und Polyamidfasern), Polymerisatfasern (Polyamid-, Polyacrylnitril-, Modacryl-, Polypropylen-, Polyvinylacetal-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylidenchlorid, Polyfluorethylenfasern), Polyadditionsfasern (wie Polyurethanfasern).

Insbesondere werden die erfindungsgemässen Präparationen zum optischen Aufhellen von linearen Polyesterfasern eingesetzt. Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol.

Die erfindungsgemäss zu behandelnden Substrate können in gewissen Fällen auch aus üblichen natürlichen Fasermaterialien, wie z.B. aus Baumwolle, Hanf, Leinen, Jute, Ramie sowie aus Seide oder vor allem Wolle hergestellt sein.

Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Wolle, Polyester/Baumwolle oder Polyester/Viskose verwendet werden. Die Cellulosekomponente sollte jedoch vorteilhafterweise mengenmässig nicht überwiegen.

Das zu behandelnde Textilmaterial kann sich in verschiedenen Verarbeitungsstadien befinden. Beispielsweise kommen in Betracht: Loses Material, Strickware wie Gewirke oder Gewebe, Garn in Wickel- oder Muff-Form. Vorzugsweise werden Fertigfabrikate, wie z.B. Gardinen oder Leibwäsche behandelt.

Die Einsatzmengen, in denen die erfindungsgemässen Präparationen den Behandlungsflotten, z.B. Aufhellflotten oder Mottenschutzformulierungen zugesetzt werden, bewegen sich zwischen 1 und 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 und 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Substrates, oder zwischen 0,1 und 100 g, vorzugsweise 0,5 und 25 g pro Liter Behandlungsflotte.

Je nach gewünschtem Effekt können die Behandlungsflotten noch weitere Zusätze und Hilfsstoffe, wie z.B. Bleichmittel, Oxydationsmittel, Lichtschutzmittel, Säuren oder sauer hydrolysierende Salze, Antioxydantien, Verdickungsmittel, Füllstoffe und/oder Appretiermittel enthalten.

Die Behandlungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:20 bis 1:70. Das Applikationsbad weist zweckmässigerweise einen pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3,0 bis 5,5 auf.

Die Temperatur, bei der das Substrat erfindungsgemäss behandelt wird, liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 96°C, vorzugsweise bei 15 bis 40°C.

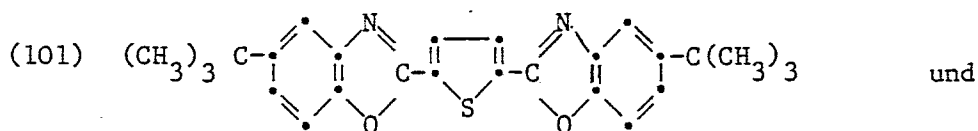
Gewünschtenfalls kann die erfindungsgemässe Aufhellungsstufe mit einer Vorwäsche kombiniert werden. In diesem Falle wird das Substrat vor dem Aufhellungsvorgang mit einer wässrigen Flotte behandelt, welche ein konventionelles Waschmittel enthält, und danach sorgfältig gespült.

Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Substrate, welche die erwünschte Ausrüstung aufweisen.

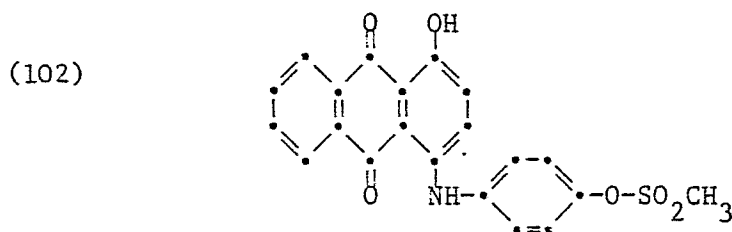
In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1: Eine Polyestergardine von 1000 g wird in eine Waschmaschine gegeben und im normalen Waschgang bei 40°C mit einem Gardinenwaschmittel während 20-30 Minuten gewaschen und gespült. Hierauf wird die Gardine während 10 Minuten bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40) behandelt, welche 100 g einer Präparation (1) der Zusammensetzung:

38,2 %	aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkt 185-210°C
30,0 %	Bernsteinsäurediethylester,
8,0 %	Phthalsäuremonobehenylester,
10,0 %	eines Mischpolymers aus Vinyltoluol und α -Methylstyrol mit einer Erweichungstemperatur von 118°C,
0,5 %	eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol,
8,0 %	Essigsäure (99 %),
0,3 %	eines optischen Aufhellers der Formel



5,0 % einer 0,1 %igen Lösung eines Nuancierfarbstoffes der Formel



in Bernsteinsäurediethylester

enthält und einen pH-Wert von 4,5-5 aufweist. Anschliessend wird die Gardine zentrifugiert und an der Luft getrocknet. Man erhält eine reinweisse Gardine von trockenem, leicht steifem Griff. Die Gardine leuchtet am UV-Licht intensiv blauweiss.

Beispiel 2: Verfäbrt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der Präparation (1) gleiche Mengen einer Präparation (2) der Zusammensetzung:

36,2 % aliphatische Kohlenwasserstoffe mit
Siedepunkt 185-210°C,
32,0 % Bersteinsäurediethylester,
3,0 % Diacetonalkohol,
8,0 % Stearinsäure,
10,0 % eines Mischpolymers aus Vinyltoluol und
 α -Methylstyrol mit Erweichungstemperatur von 118°C,
0,5 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid
an 1 Mol Oleylalkohol,
10,0 % einer Säuremischung, bestehend aus 2,9 % Phosphor-
säure, 34,8 % Phosphorsäure-monobutylester,
57,7 % Phosphorsäure-dibutylester und 4,6 %
Butanol/Phosphorsäuretributylester/Wasser
und 0,3 % des optischen Aufhellers der Formel (101),

so erhält man nach dem Trocknen der Gardine ähnlich gute Weisseffekte. Werden der Präparation (2) noch 0,005 % des Nuancierfarbstoffs der Formel (102) einverleibt, so resultiert ein noch deutlich gesteigerter Weisseffekt.

Beispiel 3: Verfäbrt man wie in Beispiel 1 beschrieben, gibt jedoch der Waschmaschine 100 g einer Präparation (3) der Zusammensetzung:

41,2 % aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Siedegrenzen
186 - 214°C,
30,0 % Bernsteinsäure-diethylester,
8,0 % Phthalsäure-monostearylester,
10,0 % eines Mischpolymers aus Vinyltoluol und α -Methyl-
styrol mit einer Erweichungstemperatur von 118°C,

0,5 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an
1 Mol p-Nonylphenol, partial verestert mit Phosphorsäure,
0,3 % des optischen Aufhellers der Formel (101),
10,0 % eines Dicarbonsäurengemisches aus Glutarsäure, Bern-
steinsäure und Adipinsäure

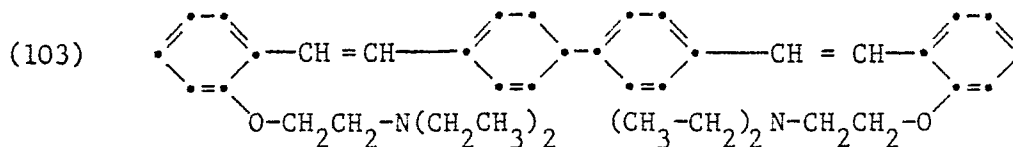
zu, so erhält man nach dem Trocknen eine sehr reine Gardine.

Wird anstelle der Polyester-Gardine auf gleiche Weise eine solche aus
Polyamid-6- oder -6,6- oder aus Polyacrylonitrilfasern in der wässrigen
Spülflotte behandelt, so resultieren ebenfalls sehr beträchtliche
Weissgradverbesserungen.

Die in den Beispielen 2 und 3 ermittelten pH-Werte der Behand-
lungsflotten liegen zwischen 4,5 und 5,5.

Beispiel 4: Eine verschmutzte Polyester-Gardine von 1000 g wird in
einer Waschmaschine wie in Beispiel 1 gewaschen und gespült. Hierauf
wird die Gardine in einem zusätzlichen Spülgang während 10 Minuten bei
Raumtemperatur mit einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:30) be-
handelt, welche 200 g einer Präparation (4) der
Zusammensetzung;

54,2 % Bernsteinsäurediethylester,
25,0 % Benzylalkohol,
12,0 % Phthalsäure-C₁₀-C₁₄-Fettalkohol-Monoester
8,0 % Ameisensäure (98 %)
0,5 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxyd
an 1 Mol Oleylalkohol
0,3 % eines optischen Aufhellers der Formel



enthält. (Der an der Flotte gemessene pH-Wert beträgt 4,5.)

Nach der Behandlung und Trocknung resultiert eine optisch aufgehellte Gardine mit deutlichem Weichgriff. Der Weisseffekt ist sehr egal.

Beispiel 5: Eine Polyestergardine von 1000 g wird in eine Waschmaschine gegeben und im normalen Waschgang bei 40°C mit einem Gardinenwaschmittel während 20-30 Minuten gewaschen und gespült. Hierauf wird die Gardine während 10 Minuten bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Flotte (Flottenverhältnis 1:30) behandelt, welche 150 g einer Präparation (5) der Zusammensetzung:

- 38,2 % aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 190-240°C
- 30 % Bernsteinsäurediethylester
- 10 % eines thermoplastischen aromatischen Copolymerharzes vom Smp. 120°C
- 6 % Laurinsäure
- 5 % gefälltes Calciumcarbonat
- 10 % Mononatriumdihydrogenphosphat
- 0,3 % des optischen Aufhellers der Formel (101)
- und 0,5 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol

enthält. Anschliessend wird die Gardine zentrifugiert und an der Luft getrocknet. Man erhält eine reine Gardine mit einem ausgezeichneten Weisseffekt.

Ähnlich gute Ergebnisse erzielt man, wenn anstelle von Mononatrium-dihydrogenphosphat gleiche Mengen von Natriumhydrogensulfat, Sulfaminsäure oder Ammoniumchlorid einsetzt.

Beispiel 6:

1000 g Polyestergardine werden in Analogie zu Beispiel 1 in einer Waschmaschine gewaschen, gespült und anschliessend im letzten Spülgang mit 150 g einer Präparation (6) der Zusammensetzung:

- 38,22 % aliphatische Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 190-240°C
- 30,00 % Diethylsuccinat
- 10,00 % eines thermoplastischen aromatischen Copolymerharzes vom Smp. 120°C
- 6,00 % Stearinsäure
- 15,00 % gefälltes Calciumcarbonat (feinst dispergiert)

- 0,28 % des optischen Aufhellers der Formel (101) und
- 0,50 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol

behandelt, wobei parallel mit der Zugabe der Präparation (6) auch noch 5 g Essigsäure 99-%ig der Spül-Schublade zugegeben werden. Dadurch wird erreicht, dass die Behandlungsflotte sauer eingestellt ist. Der gemessene pH-Wert der Flotte beträgt 5,0.

Nach 10 Minuten Behandlung bei Raumtemperatur resultiert eine egal optisch aufgehellte Gardine von sehr gutem Weissgrad und weichem Griff.

Anstelle von Essigsäure kann auch eine andere Säure, wie z.B. Ameisensäure, Milchsäure oder Sulfaminsäure eingesetzt werden.

Beispiel 7: Eine Polyestergardine von 1000 g wird in eine Waschmaschine gegeben und im normalen Waschgang bei 40°C mit einem Gardinenwaschmittel während 20 - 30 Minuten gewaschen und gespült. Hierauf wird die Gardine während 10 Minuten bei Raumtemperatur mit einer wässerigen Flotte (Flottenverhältnis 1:40) behandelt, welche 120 g einer Präparation (7) der Zusammensetzung:

- 8,0 % aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Siedegrenzen
193 - 247°C,
- 27,0 % Bernsteinsäure-diethylester,
- 8,0 % eines Mischpolymeres aus Vinyltoluol und α -Methylstyrol
mit einer Erweichungstemperatur von 118°C,
- 6,25 % Phthalsäuremonobenzylolester,
- 0,5 % eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid
an 1 Mol p-Nonylphenol, partial verestert mit Phosphorsäure,
- 0,25 % des optischen Aufhellers der Formel (101),
- 5,0 % eines Dicarbonsäuregemisches aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure,
- 5,0 % Natriumhexametaphosphat und
- 40,0 % deionisiertes Wasser

enthält und einen pH-Wert von 5 aufweist. Anschliessend wird die Gardine zentrifugiert und an der Luft getrocknet. Man erhält eine hervorragend weisse Gardine.

Wird anstelle der Polyester-Gardine auf gleiche Weise eine solche aus Polyamid-6- oder -6,6-fasern oder aus Celluloseacetat-, Polyacrylnitril-, Polyvinylchlorid- oder Polypropylenfasern in der wässerigen Spülflotte behandelt, so resultieren ebenfalls auf diesen Substraten bemerkenswerte, gleichmässige Weissgradverbesserungen.

Beispiel 8: Verfäbrt man wie in Beispiel 7 beschrieben, verwendet jedoch gleiche Mengen einer Präparation, die anstelle von 5 % Natriumhexametaphosphat 5 % des Dinatriumsalzes von Ethylendiamintetraessigsäure enthält, so erhält man nach dem Trocknen ebenfalls eine sehr reine Gardine.

Beispiel 9: Verfäbrt man wie in Beispiel 7 beschrieben, verwendet jedoch gleiche Mengen einer Präparation, die anstelle von 5% 7 % des Dicarbonsäuregemisches und anstelle von 5 % Natriumhexametaphosphat 3 % des Natriumsalzes von Nitrilotriessigsäure enthält, so erhält man nach dem Trocknen ebenfalls eine sehr reine Gardine.

Beispiel 10: Verfäbrt man wie in Beispiel 7 beschrieben, verwendet jedoch gleiche Mengen einer Präparation, die anstelle von 5 % 7 % des Dicarbonsäuregemisches und anstelle von 5 % Natriumhexametaphosphat 3 % Natriumgluconat enthält, so erhält man nach dem Trocknen ebenfalls eine sehr weisse Gardine.

Beispiel 11: Verfäbrt man wie in Beispiel 7 beschrieben, verwendet jedoch gleiche Mengen einer Präparation, die anstelle von 5 % 7 % des Dicarbonsäuregemisches und anstelle von 5 % Natriumhexametaphosphat 3 % des Natriumsalzes von Diethylentriaminpentaessigsäure enthält, so erhält man nach dem Trocknen ebenfalls eine sehr reine Gardine.

Patentansprüche

1. Stabile Präparation eines Behandlungsmittels für textile Substrate, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens

(a) ein in Wasser schwer- bis unlösliches organisches Lösungsmittel, in dem Komponente (b) gelöst und Komponenten (c) und (d) gelöst oder dispergiert sind,

(b) ein in Wasser schwer- bis unlösliches Trägermedium für die Komponente (c),

(c) ein in Wasser schwer- bis unlösliches Behandlungsmittel, das in Trägermedium (b) löslich oder dispergierbar ist und

(d) eine in Wasser lösliche Säure, deren pK-Wert grösser als 1 ist, enthält.

2. Präparation gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Komponente (e) eine feste in Wasser schwerlösliche Carbonsäure enthält.

3. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Komponente (f) ein polares Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe enthält.

4. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (a) aliphatische Kohlenwasserstoffe (Flammpunkt über 50°C), Alkylbenzole, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Oleylalkohol, Benzylalkohol, Phenoxyethanol, Ethylenglykoldibutylether, mittlere Dialkylketone, Essigsäureester, Malonsäurediester, Bernsteinsäuredi-

ester, Benzoessäureester, Perchlorethylen oder deren Gemische vorhanden sind.

5. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (a) aliphatische Kohlenwasserstoffe (Flammpunkt über 50°C, Siedepunkt 175-260°C), Perchlorethylen, Malonsäurediethylester, Bernsteinsäurediethylester, Benzoessäurebutylester, Benzylalkohol, Phenoxyethanol oder deren Gemische vorhanden sind.

6. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium (b) fest und lipophil ist.

7. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) im Trägermedium (b) und dieses in Lösungsmittel (a) gelöst sind.

8. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium (b) ein organolösliches Kunstharz oder Polymer ist.

9. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium (b) ein Phthalsäuremonoester eines Fettalkohols mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

10. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium (b) ein Phthalsäurediester ist, wobei sich die Esteranteile von Alkanolen mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen ableiten.

11. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium (b) ein gemischtes Phthalsäurediester ist, wobei sich ein Esteranteil von einem Fettalkohol von

6 bis 22 Kohlenstoffatomen und der andere Esteranteil von einem Alkylenglykol oder Alkylenglykolmonoalkylether ableiten.

12. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsmittel (c) ein optischer Aufheller, Farbstoff, Pigment, Antistatikum, Antimikrobikum, Geruchsstoff, Gerbstoff, UV-Absorber, Mottenschutzmittel, Hydrophobiermittel, Weichgriffmittel, Weichmacher, schmutzabweisendes Mittel oder eine Mischung dieser Mittel ist.

13. Präparation gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsmittel ein in Wasser schwerlöslicher optischer Aufheller ist.

14. Präparation gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller in Kombination mit einem Nuancierfarbstoff vorhanden ist.

15. Präparation gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsmittel ein in Wasser schwerlösliches Antimikrobikum ist.

16. Präparation gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsmittel ein in Wasser schwer lösliches Mottenschutzmittel ist.

17. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) eine wasserlösliche Säure mit einem pK-Wert von 1 bis 6 ist.

18. Präparation gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) eine aliphatische Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch dieser Säuren ist.

19. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens

(Aa) ein in Wasser schwerlösliches bis unlösliches organisches Lösungsmittel mit Flammpunkt über 50°C,

(Bb) ein organolösliches Kunstharz, einen Phtahalsäuremono- oder -diester oder ein Gemisch davon,

(Cc) einen in Wasser schwerlöslichen optischen Aufheller und

(Dd) eine aliphatische Mono- oder Dicarbonsäure mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch dieser Säuren enthält.

20. Präparation gemäss einem der Ansprüche 2 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (e) eine Fettsäure mit 8 bis 24, vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

21. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Sequestrierungsmittel enthält.

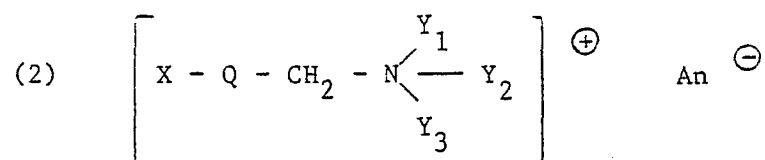
22. Präparation gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Sequestrierungsmittel ein wasserlösliches Polyphosphat, Polymetaphosphat, Pyrosphosphat oder eine basische Stickstoffverbindung, welche mindestens zwei stickstoffgebundene Phosphonatmethyl- oder Carboxymethylgruppen aufweist, enthält.

23. Präparation gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Sequestrierungsmittel ein Alkalimetallsalz der Nitrilo-triessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Gluconsäure oder vorzugsweise Natriumhexametaphosphat enthält.

24. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein anionisches, kationisches, amphoterisches oder nichtionogenes Tensid enthält.

25. Präparation gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein kationisches Tensid enthält.

26. Präparation gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Kationtensid eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



worin X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Rest von 5 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Y_1 und Y_2 Niederalkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest,

Y_3 Niederalkyl, Hydroxy-Niederalkyl, Cyano-Niederalkyl, Carbamoyl-Niederalkyl oder Aralkyl oder

Y_1 , Y_2 und Y_3 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring,

Q die direkte Bindung oder Sauerstoff und

An[⊖] das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten.

27. Präparation gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nichtionogenes Tensid ein Anlagerungsprodukt von 2 bis 15 Mol Ethylenoxyd an 1 Mol Fettalkohol von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Fettsäure von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkylphenol mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil enthält.

28. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (d) zusätzlich zur Säure saure oder sauer hydrolysierende Salze enthält.

29. Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Präparation,

- 20 bis 80 Gew.-% der Komponente (a),
- 2 bis 40 Gew.-% der Komponente (b),
- 0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente (c),
- 2 bis 20 Gew.-% der Komponente (d),
- 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (e),
- 0 bis 90 Gew.-% der Komponente (f),
- 0 bis 3 Gew.-% eines anionischen, kationischen,
amphoteren oder nichtionogenen Tensides,
oder eines Gemisches davon und
- 0 bis 10 Gew.-% eines Sequestrierungsmittels

enthält.

30. Verwendung der Präparation gemäss einem der Ansprüche 1 bis 29 zum Behandeln textiler Substrate, insbesondere zum optischen Aufhellen von Polyester-Fasermaterial, vorzugsweise Fertigfabrikaten und insbesondere Gardinen aus Polyesterfasern.

31. Verfahren zum Behandeln eines textilen Substrates, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Präparation, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 29 definiert ist, auf das Substrat aufbringt.

32. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man eine optische Aufheller enthaltende Präparation verwendet zum optischen Aufhellen von synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Fasermaterialien.

33. Verfahren gemäss Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass man synthetisches Fasermaterial optisch aufhellt.

34. Verfahren gemäss Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyesterfasermaterial, vorzugsweise Fertigfabrikate und insbesondere Gardinen, optisch aufhellt.

35. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man Wolltextilien mit einer Mottenschutzpräparation behandelt.

36. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 31 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass man die Präparation in wässrigem Medium auf das Substrat aufbringt.

37. Verfahren gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Medium einen pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3,0 bis 5,5 aufweist.

38. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 31 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass man die Präparation in einer Menge von 1 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Substrat, oder von 0,1 bis 100 g pro Liter Behandlungsflotte verwendet.

39. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 31 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung des Substrates bei einer Temperatur von 10 bis 96°C, vorzugsweise 15 bis 40°C durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0103539

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0349

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 8, August 1979, Seite 82, Nr. 58637h, Columbus, Ohio, US & SU - A - 666 227 (V.S. IVONIN u.a.) 08.06.1979 * Zusammenfassung *	1	D 06 L 3/12 C 09 B 67/00														
A	--- US-A-3 203 753 (E.C. SHERBORNE) * Beispiele IV,V,VI; Spalte 5, Tabelle 1 und Zeilen 23-33 *	1															
A	--- FR-A-2 079 166 (SANDOZ) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 22-34; Seite 3, Zeilen 16-21 *	1															
A	--- FR-A-2 360 645 (BAYER) * Anspruch 1 *	1															
A	--- CH-A- 577 548 (CIBA-GEIGY) * Anspruch; Spalte 3, Zeilen 8-22 *	1	D 06 L C 09 B														
A	--- FR-A-2 333 076 (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1 *	1															
P,A	--- EP-A-0 058 637 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-31 *	1-39															

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-12-1983	Prüfer GINESTET M.E.J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	