



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 210 132 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
27.12.89

⑤① Int. Cl. 4: **D 06 L 3/02, C 11 D 3/39**

②① Anmeldenummer: **86810313.6**

②② Anmeldetag: **14.07.86**

⑤④ **Wässrige, alkalische, silikathaltige Zusammensetzung zum Bleichen von cellulosehaltigen Fasermaterialien in Gegenwart von Perverbindungen.**

③③ Priorität: **19.07.85 CH 3142/85**
21.03.86 CH 1143/86

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/5

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.89 Patentblatt 89/52

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 082 823
EP-A-0 112 801

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

⑦② Erfinder: **Stehlin, Albert, Rue de Bougue 6, F-68300 Rosenau (FR)**
Erfinder: **Guth, Christian, In den Klostermatten 26, CH- 4052 Basel (CH)**

EP 0 210 132 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).

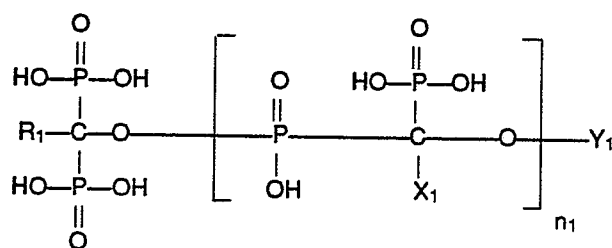
Beschreibung

Die Erfindung betrifft wässrige Zusammensetzungen aus einem Phosphonsäureester, einer Polyhydroxyverbindung, einem Alkalimetallsilikat, einem Alkalimetallhydroxid, einem Magnesiumsalz und einem Tensid, aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl- oder Alkarylsulfonate sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung als Bleichaktivator und Bleichstabilisator in Perverbindungen enthaltenden Flotten, ein Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Fasermaterialien, eine die Zusammensetzung enthaltende wässrige Flotte und das gebleichte cellulosehaltige Fasermaterial.

Die US Patentschrift 4 515 597 (=EP-A-0 112 801) offenbart eine alkalische, peroxidhaltige Bleichflotte, die ein Alkalimetallhydroxid, Wasserstoffperoxid, einen Magnesiumkomplex eines Phosphonsäureesters und eine Polyhydroxyverbindung enthält. Zusätzlich zu diesen Komponenten kann die offenbarte Bleichflotte noch ein Peroxidisulfonat, ein nicht-ionogenes oder anionisches Netzmittel, ein Alkalimetallsilikat, die Alkalimetallsalze von Bis (Phenylamino-dialkylamino-s-triazinyl)-stilben-disulfonsäuren oder von Bis (Phenylamino-morpholino-s-triazinyl)-stilben-disulfonsäuren als optische Aufheller und weitere Komponenten enthalten. Als Netzmittel werden vorzugsweise anionische Tenside wie Alkyl-, Aryl- oder Alkarylsulfonate eingesetzt. Solche Bleichflotten weisen jedoch bei hohen pH-Werten von ≥ 14 und besonders höheren Alkalimetallkonzentrationen eine ungenügende Lagerstabilität auf.

Es wurde nun gefunden, dass dieser Nachteil weitgehend aufgehoben wird, wenn man in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stets eine Alkyl-, Aryl- oder Alkaryldisulfonsäure oder deren Salze als anionischen Dispergator einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Zusammensetzung aus einem Phosphonsäureester der Formel



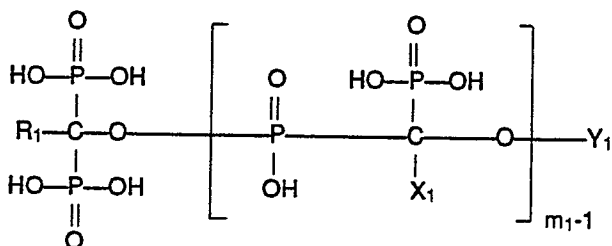
worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 und T_1 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n_1 1 bis 16 bedeuten, einer Polyhydroxyverbindung, einem Alkalimetallsilikat, einem Alkalimetallhydroxid, einem Magnesiumsalz und einem Tensid aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl- oder Alkarylsulfonate, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens

(a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die der Formel



(1)

entsprechen, worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 und T_1 je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

m_1 1 bis 17 bedeuten

(b) einen anionischen Dispergator der Gruppe der Alkalimetallsalze einer Alkyl-, Aryl- oder Alkaryldisulfonsäure enthält.

Weitere Erfindungsgegenstände bilden

- das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung,
- die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Bleichaktivator und Bleichstabilisator in wässrigen Flotten,
- ein Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Fasermaterialien,
- die wässrige Flotte zur Durchführung dieses Bleichverfahrens, die mindestens eine Perverbindung und die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält, und

- die gebleichten, cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Als Bestandteil des Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen der Formel (I) entsprechen die monomeren Verbindungen im allgemeinen der Formel



worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$ und R_1 und T_1 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Bevorzugte monomere Verbindungen entsprechen der Formel



worin

Y_2 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{R}_1$ und R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R_2 Methyl oder Ethyl bedeuten und insbesondere der Formel



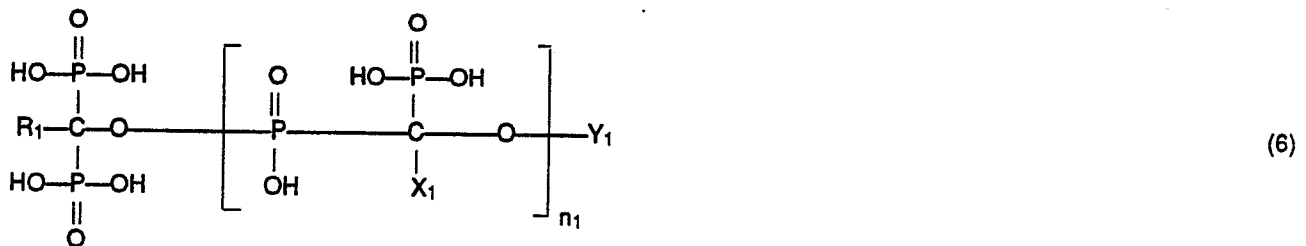
worin

R_2 die angegebene Bedeutung hat. Eine besondere Bedeutung kommt den monomeren Verbindungen zu, die der Formel



entsprechen, worin Y_3 Wasserstoff oder Acetyl bedeutet.

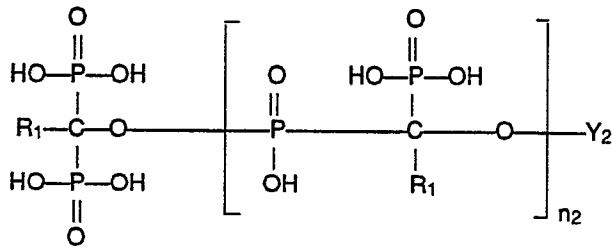
Als Bestandteil des Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen der Formel (I) entsprechen bevorzugte oligomere Verbindungen der Formel



worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 und T_1 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n_1 1 bis 16 bedeuten, vorzugsweise der Formel

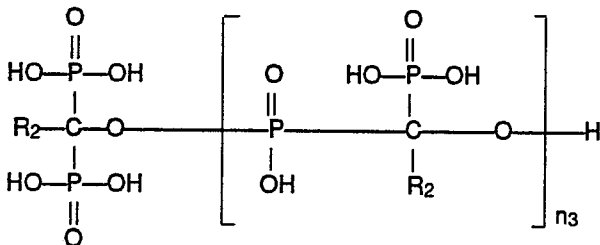


worin

Y_2 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{R}_1$,

R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n_2 1 bis 14 bedeuten und insbesondere der Formel

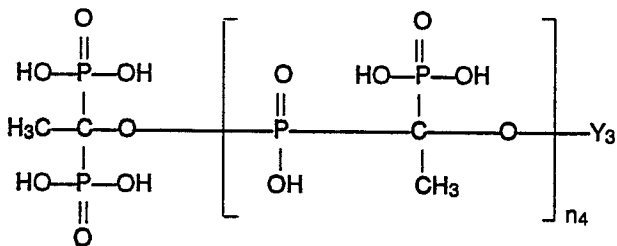


worin R_2 Methyl oder Ethyl und

n_3 1 bis 12 bedeuten.

Solche oligomere Phosphonsäureester der Formel (6) und ihre bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (7) und (8) sind z. B. in der US Patentschrift 4 515 597 beschrieben.

Eine besondere Bedeutung kommt den oligomeren Verbindungen zu, die der Formel

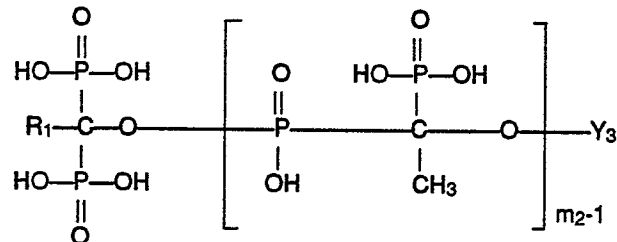


entsprechen, worin

Y_3 Wasserstoff oder Acetyl und

n_4 1 bis 3, vor allem 2, bedeuten.

Bevorzugte Gemische aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die als Komponente (a) der erfindungsgemässen Zusammensetzung eingesetzt werden, entsprechen der Formel

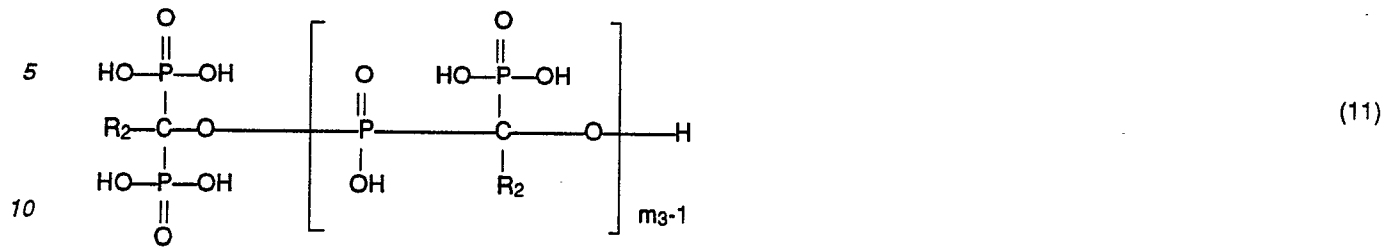


worin

Y_2 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{R}_1$,

R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

m₂ 1 bis 15 bedeuten und insbesondere der Formel

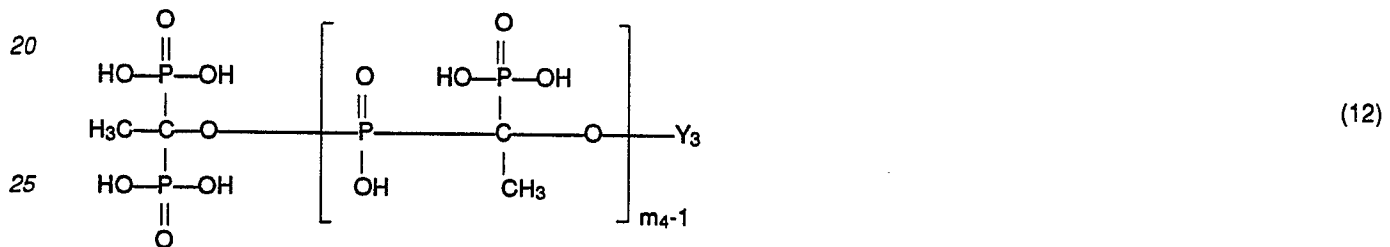


worin

R₂ Methyl oder Ethyl und

m₃ 1 bis 13 bedeuten.

Als Komponente (a) steht ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen im Vordergrund des Interesses, die der Formel



entsprechen, worin

Y₃ Wasserstoff oder Acetyl und

m₄ 1 bis 4, vor allem 1 und 3, bedeuten.

Die Gemische der monomeren und oligomeren Verbindungen der angegebenen Art sind an sich bekannt und werden nach bekannten Methoden hergestellt. So wird z. B. das Gemisch der Formel (12) vorzugsweise durch Umsetzung von Phosphortrichlorid, Essigsäure und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid in wässrigem Medium hergestellt.

Als Komponente (a) der erfindungsgemässen Zusammensetzung kommen jedoch auch oligomere Verbindungen einer der Formeln (6) bis (9) in Betracht, die einen wesentlichen Bestandteil der Gemische aus monomeren und oligomeren Verbindungen darstellen. Bei Einsatz solcher oligomeren Verbindungen als Komponente (a) werden sie in der wässrigen, erfindungsgemässen Zusammensetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids mindestens teilweise zu den entsprechenden monomeren Verbindungen hydrolysiert. Demgemäss kommen als Komponente (a) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen vor allem auch monomere Verbindungen einer der Formeln (2) bis (5) in Frage.

Die Komponente (a) wirkt als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetalle in wässrigen Flotten, die eine Perverbindung, z. B. Wasserstoffperoxid enthalten, beim Vorbehandeln, insbesondere Bleichen von cellulosehaltigen Fasermaterialien. Insbesondere unterdrückt die Komponente (a) in der Bleichflotte die Zersetzung der Perverbindung durch freie, d.h. nicht als Komplex vorliegende Schwermetalle, die in Betriebswasser vorhanden sein können.

Die Komponente (a) wird vorzugsweise als 35 bis 90, vorzugsweise 40 bis 85, insbesondere 40 bis 60 gewichtsprozentige, wässrige Lösung in der erfindungsgemässen Zusammensetzung eingesetzt. Neben den monomeren und/oder oligomeren Verbindungen der vorstehend angegebenen Art können die wässrigen Lösungen der Komponente (a) u.U. phosphorige Säure und Essigsäure oder deren Anhydrid enthalten.

Als Polyhydroxyverbindungen kommen vor allem Verbindungen in Frage, die mindestens 2 Hydroxylgruppen aufweisen. Vorzugsweise entsprechen diese Verbindungen der Formel



worin

Q₁ und Q₂ unabhängig voneinander jeweils -CH₂OH, -CHO oder -COOM,

M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Kalium oder insbesondere Natrium und

q eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeuten.

Weiter bevorzugt sind Hydroxycarbonsäuren der Formel



worin

M und q die angegebenen Bedeutungen haben, oder ein Lacton dieser Hydroxycarbonsäuren.

Als spezifische Vertreter solcher Hydroxycarbonsäuren seien z. B. Gluconsäure und ihre Alkalimetallsalze, vorzugsweise das Kalium- oder insbesondere Natriumsalz sowie auch das γ -Lacton der Gluconsäure genannt.

Solche Verbindungen sind ebenfalls in der US Patentschrift 4 515 597 beschrieben. Sie wirken ebenfalls als Komplexbildner in Bleichflotten zum Vorbehandeln von cellulosehaltigen Fasermaterialien. Diese Komplexbildung wird auch in Bleichflotten mit pH-Werten über 11 gewährleistet. Diese Verbindungen werden in der Regel als feste Substanz eingesetzt.

Die Alkalimetallsilikate sind im allgemeinen wasserlöslich. Vor allem kommt Natron-Wasserglas in Betracht, das als Handelsprodukt einen bevorzugten Gehalt an SiO_2 von etwa 24 bis 28 Gewichtsprozent aufweist. Insbesondere werden handelsübliche, wässrige, etwa 30 bis 40 gewichtsprozentige Lösungen von Natron-Wasserglas eingesetzt. Diese Silikate ermöglichen längere Behandlungszeiten in Bleichflotten zum Vorbehandeln von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Als Alkalimetallhydroxide kommen vor allem Kaliumhydroxid oder insbesondere das preisgünstigere Natriumhydroxid in Frage. Gemische aus Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid eignen sich im Hinblick auf die Homogenität der Zusammensetzung besonders gut dazu eingesetzt zu werden. Sie werden vorzugsweise in unverdünntem Zustand und in Mengen von nicht weniger als 9 % bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt. Demgemäß steht festes Ätzkali, vor allem festes Ätznatron und ganz besonders ein Gemisch aus festem Ätzkali und festem Ätznatron im Vordergrund des Interesses, wobei das Gewichtsverhältnis (Ätznatron): (Ätzkali) im allgemeinen 1 : 0,01 bis 1 : 2, vor allem 1 : 0,05 bis 1 : 0,25 beträgt. Durch den Zusatz der Ätzkali werden stark alkalische Zusammensetzungen erhalten, die einen pH-Wert von ≥ 14 aufweisen. Die Alkalinität der Zusammensetzung bei Zusatz von höheren Mengen an Ätzkali wird durch die Konzentration an Alkalihydroxid bestimmt.

Als Magnesiumsalze kommen bevorzugt z. B. das Acetat, vor allem das Sulfat oder dessen Heptahydrat und insbesondere das Chlorid oder dessen Hexahydrat in Betracht. Diese Komponente wird in der Regel als Feststoff eingesetzt, wobei festes Magnesiumchlorid Hexahydrat im Vordergrund des Interesses steht. Wie in der US Patentschrift 4 515 597 angegeben, bildet diese Komponente mit der Komponente (a) einen wasserlöslichen Magnesiumkomplex, der als Bleichstabilisator wirkt. Insbesondere bewirkt die Gegenwart des Magnesiumkomplexes ein Aufrechterhalten über längere Zeit, oder zumindest nur eine verminderte Abnahme des ursprünglichen Gehalts an Perverbindung, z. B. an Wasserstoffperoxid in den Bleichflotten, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten.

Als anionische Dispergatoren für die Komponente (b) kommen vor allem die Kalium- oder insbesondere Natriumsalze einer Alkyldisulfonsäure, Aryldisulfonsäure oder Alkaryl-disulfonsäure in Betracht, die in unverdünntem Zustand z. B. als Pulver oder Paste oder als wässrige, mindestens 40 gewichtsprozentige, vorzugsweise 40 bis 95 gewichtsprozentige Lösung eingesetzt wird. Hierbei weist der Alkylrest der Alkyldisulfonsäure im allgemeinen 8 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiel sei das Dinatriumsalz der Pentadekan-1,8-disulfonsäure, in Form einer wässrigen 40 bis 60 gewichtsprozentigen Lösung genannt. Bei der Aryldisulfonsäure handelt es sich vor allem um Derivate der Naphthalinmonosulfonsäure, die vorzugsweise als Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd vorliegen, wobei im allgemeinen 2 oder 3 Mol Naphthalinsulfonsäure auf 1 oder 2 Mol Formaldehyd eingesetzt werden. Als Beispiel sei das Methylen-bis(2,2'-naphthalin-7,7'-natriumsulfonat) in Form seiner wässrigen, 80 bis 95 gewichtsprozentigen Lösung genannt. Die u. a. in Betracht kommenden Alkaryl-disulfonsäuren weisen geradkettige oder verzweigte Alkylketten mit mindestens 4, vorzugsweise 4 bis 22, insbesondere 4 bis 18 Kohlenstoffatomen auf. Als bevorzugte Ausführungsformen solcher Alkaryl-disulfonsäuren seien z. B. Dodecylbenzoldisulfonsäuren oder 3,7-Diisobutylnaphthalindisulfonsäuren oder vor allem disulfonierte Benzyl-alkyl-benzimidazole, die im Alkylrest vorzugsweise 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. Im Vordergrund des Interesses steht z. B. ein 1-Benzyl-2-heptadecylbenzimidazol-disulfonsäure-Dinatriumsalz, das vor allem in Pulverform eingesetzt wird.

Die Alkalimetallsalze der genannten Disulfonsäuren als Komponente (b) sind anionische Dispergatoren, welche die Lagerstabilität der konzentrierten, erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei den hohen pH-Werten von ≥ 14 , insbesondere den höheren Alkalikonzentrationen (z. B. ab 9 Prozent Ätzkali und/oder Ätznatron, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung) gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen

0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,25 bis 1,8 Prozent der Komponente (a),
0,5 bis 3,0, vorzugsweise 0,75 bis 2,5 Prozent der Komponente (b),
0,4 bis 8,0, vorzugsweise 1,50 bis 5,0 Prozent einer Polyhydroxyverbindung,
5,0 bis 20,0, vorzugsweise 10,00 bis 18,0 Prozent eines Alkalimetallsilikates,

9,0 bis 21,0, vorzugsweise 10,00 bis 16,0 Prozent eines Alkalimetallhydroxides,
0,05 bis 2,0, vorzugsweise 0,10 bis 1,0 Prozent eines Magnesiumsalzes und
44,0 bis 84,95, vorzugsweise 55,7 bis 77,40 Prozent Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammen-
setzung.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung geht man im allgemeinen so vor, dass man eine wässrige Lösung (A) der Komponenten (b) und eines Alkalimetallsilikates mit der Hälfte der Gesamtmenge des Alkalimetallhydroxides versetzt, dann zur Lösung (A) eine wässrige Lösung (B) gibt, welche die Komponente (a), eine Polyhydroxyverbindung und ein Magnesiumsalz enthält und zuletzt das Gemisch aus den Lösungen (A) und (B) mit der restlichen Menge des Alkalimetallhydroxides versetzt. Hierbei werden die Verbindungen der Formel (2) bis (9) oder deren Gemische der Formel (1), (10), (11) oder (12) als Komponente (a) der Lösung (B) durch die restliche Menge des Alkalimetallhydroxides in die entsprechenden Alkalimetallsalze, z. B. die Kalium- und/oder Natriumsalze überführt. Durch den portionsweise Zusatz des Alkalimetallhydroxides erhöht sich die Temperatur des Reaktionsgemisches von selbst, das nötigenfalls, z. B. bei Temperaturen über 80°C von aussen gekühlt werden muss. Durch Steuern der Zusatzgeschwindigkeit wird vorzugsweise so verfahren, dass man das Vermischen der Lösung (A) mit der ersten Hälfte des Alkalimetallhydroxides und anschliessend mit der Lösung (B) und zuletzt mit der zweiten Hälfte des Alkalihydroxides bei einer Temperatur von höchstens 80°C, vorzugsweise 60 bis 70°C durchführt.

Die angegebene Arbeitsweise bringt den wesentlichen Vorteil mit sich, dass durch den Zusatz des Alkalihydroxides in zwei Portionen keinerlei unerwünschten Ausfällungen während dem Herstellungsvorgang auftreten. Zudem können die in der Regel als wässrige Lösungen vorliegenden Lösung (A) aus den Komponenten (b) und des Silikates und Lösung (B) aus der Komponente (a), der Polyhydroxyverbindung und des Magnesiumsalzes dank ihrer ausgezeichneten Lagerstabilität auf Vorrat gehalten und jederzeit durch Zusatz des Alkalihydroxides in der angegebenen Arbeitsweise bei Bedarf zu den erfindungsgemässen Zusammensetzungen verarbeitet werden.

Die eingangs genannten, wässrigen Bleichflotten zur Durchführung des Applikationsverfahrens, bei welchem die erfindungsgemässe Zusammensetzung verwendet wird, enthalten als Perverbindung z. B. Alkalimetallperoxidisulfate oder vor allem Alkalimetallperoxisulfate, wobei das Kalium- und insbesondere das Natriumperoxidisulfat oder -peroxisulfat bevorzugt sind. Hierbei ist Natriumperoxisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) vor allem bevorzugt, das in der Regel tel. quel. d.h. als Feststoff eingesetzt wird. Indessen steht als Perverbindung Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im Vordergrund des Interesses, das ihrer höheren Stabilität wegen in der Regel als konzentrierte, etwa 30 bis 60 gewichtsprozentige Lösung eingesetzt wird.

Neben der erfindungsgemässen Zusammensetzung und einer Perverbindung als obligatorische Komponenten enthalten die Bleichflotten gegebenenfalls Netz- bzw. Waschmittel, Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel und/oder optische Aufheller.

Netz- bzw. Waschmittel werden als fakultative Komponente der Bleichflotten in der Regel eingesetzt, sofern beim zu behandelnden cellulosehaltigen Fasermaterial die Cellulose in rohem Zustand vorliegt oder insbesondere aus roher Baumwolle besteht. Als Netz- bzw. Waschmittel kommen anionische oder nicht-ionogene Tenside, insbesondere aber deren Gemischen, in Betracht. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind z. B. Addukte aus Alkylenoxiden, vor allem Propylen- und insbesondere Ethylenoxid und Alkylphenolen mit z. B. 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, vor allem Fettsäureamiden und insbesondere Fettalkoholen, wobei Addukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen besonders bevorzugt sind und als Gemisch mit den Alkylmonosulfaten der angegebenen Art im Vordergrund des Interesses stehen. Als weitere Komponenten in diesen Gemischen eignen sich Silikonöle.

Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittel sind als fakultative Komponenten der Bleichflotte vor allem bei Vorhandensein eines Netz- bzw. Waschmittels in der Bleichflotte erforderlich. Hierbei handelt es sich z. B. um höhere Alkohole, insbesondere Isooctanol, jedoch vor allem um Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittel auf Siliconbasis, insbesondere um Siliconölemulsionen.

Die als fakultative Komponente der Bleichflotten eingesetzten optischen Aufheller zur Erzielung eines besonders hohen Weissgrades der behandelnden Materialien gehören im allgemeinen der Styryl- und Stilbenreihe an, wie z. B. Distyrylarylene, Diaminostilbene, Ditrizolylstilbene, Phenylbenzoxazolylstilbene, Stilbennaphthotriazole und Dibenzoxazolylstilbene. Bevorzugt sind optische Aufheller vom Typ der Distyrylbiphenyle oder der Bistriazinylaminostilbene, welche Sulfonsäuregruppen enthalten, z. B. sulfonierte Distyrylbiphenyl- und Bistriazinyl-Derivate, insbesondere die als Alkalimetallsalze, vor allem als Kalium- oder vorzugsweise als Natriumsalze vorliegenden bis(Phenylamino-morpholino-s-triazinyl)-stilben-disulfonsäuren. Diese werden vorzugsweise als handelsübliche wässrige, etwa 20 bis 30 gewichtsprozentige Flüssigformulierungen gegebenenfalls eingesetzt.

Zudem hat es sich zweckmässig erwiesen, vor allem falls die Behandlung der cellulosehaltigen Fasermaterialien nicht in sogenannten Hochtemperaturverfahren (HT-Verfahren) bis 150°C unter Druck erfolgt, den Bleichflotten ein Alkalimetallhydroxid, vor allem Kalium- oder insbesondere Natriumhydroxid, vorzugsweise als konzentrierte, etwa 30 gewichtsprozentige Lösung oder als festes Ätzkali oder vor allem Ätznatron gegebenenfalls zuzusetzen.

Im allgemeinen enthalten die wässrigen Bleichflotten 0,5 bis 15,0, vorzugsweise 1 bis 12,5 % der wässrigen, erfindungsgemässen Zusammensetzung,

0,2 bis 5, vorzugsweise 0,7 bis 3,5 Prozent der Perverbindung,

0 bis 1 oder 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Prozent des Netz- bzw. Waschmittels,

0 bis 0,5 oder 0,05 bis 0,5 Prozent des Entschäumungs- bzw. Entlüftungsmittels,

0 bis 0,1 oder 0,01 bis 0,1 Prozent des optischen Aufhellers und
0 bis 1 oder 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,7 Prozent eines Alkalimetallhydroxids,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichflotte.

Das Applikationsverfahren zum Bleichen von Cellulose enthaltenden Fasermaterialien unter Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen wird im allgemeinen so durchgeführt, dass man zunächst die Bleichflotte auf das Fasermaterial aufbringt, in der Regel z. B. durch Eintauchen, Klotzen und vorzugsweise durch Foulardieren bei z. B. 10 bis 60°C, vorzugsweise jedoch bei Raumtemperatur (15 bis 25°C), wobei die Flottenaufnahme nach dem Abquetschen etwa 50 bis 120, vorzugsweise 90 bis 110 Gewichtsprozent beträgt. Nach dem Imprägnieren wird in der Regel das Fasermaterial in nassem Zustand einem sogenannten Nasslagerverfahren unterworfen, bei welchem das Material im aufgerollten Zustand, gegebenenfalls in einer Plastikfolie luftdicht verpackt und z. B. bei 80 bis 90°C während etwa 1 bis 5 Stunden oder insbesondere bei Raumtemperatur während etwa 10 bis 30 Stunden gelagert wird.

Die Behandlung der Fasermaterialien kann aber auch in sogenannten langen Flotten bei einem Flottenverhältnis von z. B. 1 : 3 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 25 und bei 20 bis 100, vorzugsweise 80 bis 98°C während etwa 1/4 bis 3 Stunden unter Normalbedingungen, d.h. unter atmosphärischem Druck in üblichen Apparaturen, z. B. einem Jigger oder einer Haspelkufe erfolgen. Gegebenenfalls kann aber auch die Behandlung bis 150°C, vorzugsweise 105 bis 140°C unter Druck in sogenannten Hochtemperatur-Apparaturen (HT-Apparaturen) durchgeführt werden.

Im industriellen Betrieb sind vor allem kontinuierliche Verfahren von Bedeutung.

Behandlungstemperaturen von 98°C werden vorteilhafterweise nicht überschritten, um jeglicher Faserschädigung vorzubeugen. Bei speziellen HT-Apparaturen können jedoch ebenfalls in industriellen Kontinuumverfahren die Fasermaterialien unter Druck bis z. B. 2,5 bar bei höheren Temperaturen, z. B. bis 150°C, behandelt werden, sofern die Behandlungsdauer so kurz gehalten wird, dass Faserschädigungen ausgeschlossen sind.

Anschliessend werden die Fasermaterialien in der Regel zuerst mit heissem Wasser von etwa 90 bis 98°C und dann mit warmem und zuletzt mit kaltem Wasser gründlich gespült, gegebenenfalls mit z. B. Essigsäure neutralisiert und hierauf vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen (z. B. bis 150°C) entwässert und getrocknet.

Das zu behandelnde cellulosehaltige Material kann in den verschiedensten Verarbeitungsstufen vorliegen, z. B. als loses Material, Garn, Gewebe oder Gewirke. Hierbei handelt es sich also in der Regel stets um textile Fasermaterialien, die aus reinen textilen Cellulosefasern oder aus Gemischen aus textilen Cellulosefasern mit textilen Synthesefasern hergestellt werden.

Als cellulosische Fasern kommen z. B. solche aus regenerierter Cellulose, wie z. B. Zellwolle und Viskose, solche aus nativer Cellulose, wie z. B. Hanf, Leinen, Jute und vor allem Baumwolle und als synthetische Fasern solche aus Polyacrylnitril und vor allem aus Polyester und Polyamid in Betracht.

Gewebe aus Baumwolle oder regenerierter Cellulose oder Mischgewebe aus Baumwolle und Polyester und aus Baumwolle und Polyamid eignen sich besonders gut dazu, erfindungsgemäss behandelt zu werden, wobei Baumwollgewebe und -gewirke im Vordergrund des Interesses stehen. Mit z. B. Tensiden vorgewaschene Materialien kommen auch in Betracht. Es ist auch möglich, geschlichtete Baumwollfasern zu bleichen, wobei das Bleichen nach oder vor dem Entschlichten erfolgt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung behandelte Fasermaterialien zeichnen sich durch ihre Schalenfreiheit, ihre gute Wiederbenetzbarkeit, ihren niedrigen Aschengehalt und vor allem ihren hohen Weissgrad aus. Die Cellulose, bzw. der Celluloseanteil des gebleichten Materials weist zudem keine Schädigungen bzw. keinen wesentlichen Abbau des Cellulosepolymerisationsgrades (DP-Grades, DP = Durchschnittspolymerisation) auf. Durch die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen wird eine besonders hohe Stabilisierungswirkung insbesondere in Bleichflotten mit pH-Werten über 11 erzielt. Der ursprünglich vorhandene Aktivsauerstoffgehalt der Bleichflotten bleibt über längere Zeit (z. B. bis zu 5 Tagen) erhalten oder nimmt nur unwesentlich (z. B. um höchstens 10 %) ab. Trotzdem ist der Bleicheffekt ausgezeichnet. Die Flotten sind somit im Hinblick auf ihr Aktivsauerstoffgehalt stabil und können über längere Zeit verwendet werden. Trotz ihrem relativ hohen Gehalt an Silikate, insbesondere Wasserglas bewirken die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bei ihrer Verwendung kaum oder keine Verkrustungen der Bleichapparaturen und keine Inkrustationen auf dem behandelten Fasermaterial.

Als wesentlichster Vorteil der erfindungsgemässen Zusammensetzungen ist deren besonders hohe, mehrmonatige Lagerstabilität zu verzeichnen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Prozente und Teile stets auf das Gewicht.

Beispiel 1:

Zu 667 Teilen einer Lösung (A) aus

70 % einer wässrigen Lösung, die 35 % Natronwasserglas (Gehalt an SiO₂: 26 %) enthält,
3 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazol-disulfonsäure (in Pulverform) und
27 % Wasser

werden unter Rühren innerhalb von 10 Minuten 79 Teile Ätznatron- Schuppen gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 55°C erhitzt.

Zum Reaktionsgemisch wird anschliessend unter Rühren bei 55°C innerhalb von 15 Minuten 208 Teile einer Lösung (B) aus 10 % einer 35%-igen wässrigen Lösung der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht, 15,5 % Natriumgluconat,

5,5 % Magnesiumchlorid-Hexahydrat und
69,0 % Wasser

gegeben. Nach der Zugabe der Lösung (B) beträgt die Temperatur des Reaktionsgemisches 50°C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 79 Teilen Ätznatron-Schuppen innerhalb von 10 Minuten versetzt, wobei

Nach dem Kühlen des Reaktionsgemisches auf 20°C erhält man
1033 Teile einer Zusammensetzung, die

- (a) 0,70 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht,
- (b) 1,94 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazol-disulfonsäure,
- (c) 15,82 % Natronwasserglas,
- (d) 15,30 % Ätznatron,
- (e) 1,10 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),
- (f) 3,12 % Natriumgluconat und

62,02 % Wasser

enthält.

Selbst nach 4 Monaten verbleibt die Zusammensetzung homogen.

Beispiel 2:

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch in der Lösung (B) 10 % einer wässrigen Lösung ein, die neben phosphoriger Säure und Essigsäure 44 % eines aus Phosphorrichlorid und Essigsäure in wässrigem Medium erhaltenen Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel (12) entsprechen, worin Y₃ für

Man erhält 1033 Teile einer Zusammensetzung, die

- (a) 0,88 % eines Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen, das der Formel (2) entspricht, worin Y₃ für Wasserstoff steht,
- (b) 1,94 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazol-disulfonsäure,
- (c) 15,82 % Natronwasserglas,
- (d) 15,30 % Ätznatron,
- (e) 1,10 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),
- (f) 3,12 % Natriumgluconat und

61,84 % Wasser

enthält.

Selbst nach 4 Monaten verbleibt die Zusammensetzung homogen.

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch in der Lösung (B) 10 % einer wässrigen Lösung ein, die neben phosphoriger Säure und Essigsäureanhydrid 83 % eines aus Phosphorrichlorid, Essigsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel (12) entsprechen, worin Y₃ für Acetyl steht.

Man erhält 1033 Teile einer Zusammensetzung, die

- (a) 1,67 % eines Gemisches aus monomeren und oligomeren Verbindungen, das der Formel (12) entspricht, worin Y₃ für Acetyl steht,
- (b) 1,94 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,
- (c) 15,82 % Natronwasserglas,
- (d) 15,30 % Ätznatron,
- (e) 1,10 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),
- (f) 3,12 % Natriumgluconat und

61,05 % Wasser

enthält.

Selbst nach 4 Monaten verbleibt die Zusammensetzung homogen.

Beispiel 4:

In 670 Teilen einer Lösung (A) aus
93 Teilen Wasser

24 Teilen Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldi-phosphonsäure und

553 Teile einer wässrigen Lösung, die 35 % Natronwasserglas (Gehalt an SiO₂: 26 %) enthält,

werden innerhalb 10 Minuten unter Rühren zuerst 12 Teile Ätzkali und dann 50 Teile Ätznatron gelöst, wobei sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 55°C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch werden anschliessend unter Rühren 208 Teile einer Lösung (B) aus

5,8 % einer wässrigen Lösung, die 50 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht, enthält,

15,5 % Natriumgluconat

5,5 % Magnesiumchlorid-hexahydrat und

73,2 % Wasser

Zugesetzt. Nach der Zugabe der Lösung (B) beträgt die Temperatur des Reaktionsgemisches 50°C. Anschliessend werden in dem Reaktionsgemisch 60 Teile Ätznatron innerhalb 10 Minuten aufgelöst, wobei sich die Temperatur auf 68°C erhöht. Nach dem Kühlen des Gemisches auf 20°C erhält man

1000 Teile einer Zusammensetzung, die

(a) 0,60 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht,

(b) 2,40 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,

(c) 19,36 % Natriumsilikat

(d₁) 1,20 % Ätzkali

(d₂) 11,00 % Ätznatron

(e) 1,14 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),

(f) 3,22 % Natriumgluconat und

61,08 % Wasser

enthält.

Nach 3-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur ist die Zusammensetzung noch homogen.

Beispiel 5:

Verfährt man wie in Beispiel 4 angegeben, setzt jedoch anstelle von 1,2 % Ätzkali als Komponente (d₁) 1,2 % Ätznatron ein, so erhält man 1000 Teile einer Zusammensetzung, die

(a) 0,60 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht,

(b) 2,40 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,

(c) 19,36 % Natriumsilikat,

(d) 12,20 % Ätznatron,

(e) 1,14 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),

(f) 3,22 % Natriumgluconat und

61,08 % Wasser

enthält und die eine gute Lagerstabilität aufweist.

Beispiel 6:

Verfährt man wie in Beispiel 4 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Natriumgluconat, die gleiche Menge Natriumglucoheptonat, so erhält man 1000 Teile einer Zusammensetzung die,

(a) 0,60 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R₂ für Methyl steht,

(b) 2,40 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,

(c) 19,36 % Natriumsilikat,

(d₁) 1,20 % Ätzkali,

(d₂) 11,00 % Ätznatron,

(e) 1,14 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),

(f) 3,22 % Natriumglucoheptonat und

61,08 % Wasser

enthält und die nach einer Lagerung von 2 Monaten bei Raumtemperatur noch homogen ist.

Ersetzt man in den Beispielen 1 bis 6 das Natriumgluconat durch Sorbit, Mannit oder Xylit so erhält man Zusammensetzungen mit ähnlich guter Lagerstabilität.

Beispiel 7:

Verfährt man wie in Beispiel 4 angegeben, setzt jedoch Magnesiumacetat (als Tetrahydrat) oder Magnesiumsulfat (als Heptahydrat) anstelle von Magnesiumchlorid (als Hexahydrat) ein, so erhält man Zusammensetzungen mit ähnlich guter Lagerstabilität.

Beispiel 8:

In 670 Teilen einer Lösung (A) aus

574 Teilen Wasser

5 Teilen Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldi-sulfonsäure und

143 Teilen einer wässrigen Lösung, die 35 % Natronwasserglas (Gehalt an SiO_2 : 26 %) enthält, werden innerhalb 10 Minuten unter Rühren zuerst 10 Teile Ätzkali und dann 35 Teile Ätznatron gelöst, wobei sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 55 - 60°C erhitzt. Zum Reaktionsgemisch werden anschliessend unter Rühren 208 Teile einer Lösung (B) aus 0,97 % einer wässrigen Lösung, die 50 % der monomeren Verbindung der Formel (3), worin R_2 für Methyl steht, enthält,

1,93 % Natriumgluconat

0,24 % Magnesiumchlorid-hexahydrat und

96,86 % Wasser

zugesetzt. Nach der Zugabe der Lösung (B) beträgt die Temperatur des Reaktionsgemisches 50°C. Anschliessend werden in dem Reaktionsgemisch 45 Teile Ätznatron innerhalb 10 Minuten aufgelöst, wobei sich die Temperatur auf 68 - 70°C erhöht. Nach dem Kühlen des Gemisches auf 20°C erhält man 1000 Teile einer klaren dünnflüssigen Zusammensetzung, die

(a) 0,1 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R_2 für Methyl steht,

(b) 2,4 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,

(c) 5,0 % Natriumsilikat

(d₁) 1,0 % Ätzkali

(d₂) 8,0 % Ätznatron

(e) 0,05 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),

(f) 0,4 % Natriumgluconat und

94,85 % Wasser

enthält und die eine gute Lagerbeständigkeit aufweist.

Beispiel 9:

In 630 Teilen einer Lösung (A) aus

28 Teilen Wasser

30 Teilen Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldi-sulfonsäure und

572 Teilen einer wässrigen Lösung, die 35 % Natronwasserglas (Gehalt an SiO_2 : 26 %) enthält, werden innerhalb von 10 Minuten unter Rühren zuerst 20 Teile Ätzkali und dann 85 Teile Ätznatron gelöst, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 55 - 60°C steigt. Zum Reaktionsgemisch werden anschliessend unter Rühren 208 Teile einer Lösung (B) aus 19,23 % einer wässrigen Lösung, die 50 % der monomeren Verbindung der Formel (3), worin R_2 für Methyl steht, enthält,

38,46 % Natriumgluconat

9,61 % Magnesiumchlorid-hexahydrat und

32,7 % Wasser

zugesetzt. Nach der Zugabe der Lösung (B) beträgt die Temperatur des Reaktionsgemisches 55°C. Anschliessend werden in dem Reaktionsgemisch 105 Teile Ätznatron innerhalb 10 Minuten aufgelöst, wobei sich die Temperatur auf 70°C erhöht. Nach dem Kühlen des Gemisches auf 20°C erhält man 1048 Teile einer in Form einer giessbaren Paste vorliegenden Zusammensetzung, die

(a) 2,00 % der oligomeren Verbindung der Formel (8), worin R_2 für Methyl steht,

(b) 3,00 % Dinatriumsalz einer 1-Benzyl-2-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure,

(c) 20,00 % Natriumsilikat,

(d₁) 2,00 % Ätzkali,

(d₂) 19,00 % Ätznatron,

(e) 2,00 % Magnesiumchlorid (als Hexahydrat),

(f) 8,00 % Natriumgluconat und

44,00 % Wasser

enthält.

Beispiel 10:

Ein Rohbaumwollgewebe wird im Foulardverfahren mit einer wässrigen Bleichflotte imprägniert, die im Liter

25 g der wässrigen Zusammensetzung gemäss Beispiel 1,

1,6 g Pentadecan-1-Sulfonsäure-Natriumsalz,

0,5 g eines Adduktes aus 4 Mol Ethylenoxyd und 1 Mol eines Gemisches aus Decyl- und Laurylalkohol und

20 ml einer wässrigen, 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung enthält und durch Abquetschen auf eine Flotten-

aufnahme von 100 % gebracht. Das Gewebe wird dann während 10 Minuten bei rund 100°C gedämpft und sofort anschliessend zuerst mit heissem Wasser (90 bis 98°C), dann mit warmem und zuletzt mit kaltem Wasser gespült. Das Gewebe wird hierauf durch Auswaschen mit einer wässrigen, verdünnten Essigsäurelösung neutralisiert und anschliessend entwässert und schliesslich bei 100°C getrocknet.

Das behandelte Gewebe ist schalenfrei und weist eine ausgezeichnete Wiederbenetzbarkeit von 2,5 s/l cm gemäss DIN 53924 auf. Die Weissgraderhöhung des gebleichten Gewebes im Vergleich mit dem rohen Gewebe vor der Bleiche wird mit dem CIBA-GEIGY Weissmaßstab beurteilt (vgl. R. Griesser, "Tenside Detergents", Band 12, Nr. 2, Seiten 93 bis 100 (1975)). Man erhält -38 als Wert des Rohgewebes in Vergleich zu +58 als Wert des gebleichten Gewebes. Der DP-Grad des ungebleichten Gewebes wird durch die Bleiche nur unwesentlich gesenkt. Gemäss SNV 195 558 beträgt er 2550 vor der Bleiche und 2380 nach der Bleiche. Nach der Behandlung beträgt der Restperoxidgehalt noch 29 %. Diese Bleichflotte kann für weitere Bleichprozesse verwendet werden; sie wird normalerweise unbrauchbar, wenn die Konzentration an Wasserstoffperoxid unter etwa 20 % gesunken ist. Verwendet man jedoch in der Bleichflotte eine Zusammensetzung, die keinen Magnesiumkomplex aus der Komponenten (a) und dem Magnesiumsalz enthält, so zersetzt sich das in der Flotte enthaltene Wasserstoffperoxid weitgehend. Der Restperoxidgehalt nach dem Bleichvorgang beträgt in diesem Fall nur noch 2 %.

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man 25 g der Zusammensetzung gemäss Beispiel 2 oder gemäss Beispiel 3 in der Bleichflotte einsetzt oder wenn man ein entschlichtetes, noch feuchtes Baumwollgewebe im Foulardverfahren nass in nass mit einer wässrigen, verstärkten Bleichflotte bei einer Flottenaufnahme von 20 % imprägniert, die im Liter

125 g der wässrigen Zusammensetzung gemäss Beispiel 1, 2 oder 3 und
100 ml einer wässrigen, 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung enthält und das Gewebe anschliessend wie oben angegeben dämpft, spült, neutralisiert, entwässert und trocknet.

Beispiel 11:

In einer Hapselkufe wird ein Rohbaumwollgewebe im Ausziehverfahren bei einem Flottenverhältnis 1 : 40 während 15 Minuten bei 90°C in einer wässrigen Bleichflotte behandelt, die im Liter 12 g der wässrigen Zusammensetzung gemäss Beispiel 1,

2 g Ätznatron

0,3 g Pentadecan-1-sulfonsäure Natriumsalz

0,1 g eines Adduktes aus 4 Mol Ethylenoxid und 1 Mol eines Gemisches aus Decyl- und Laurylalkohols und 20 ml einer wässrigen, 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung enthält. Das Gewebe wird anschliessend wie in Beispiel 10 angegeben gespült, neutralisiert, entwässert und getrocknet.

Das gebleichte Gewebe ist schalenfrei. Der Weissgrad des Gewebes wird von -40 vor der Bleiche auf +69 nach der Bleiche erhöht. Nach der Bleiche beträgt der Restperoxidgehalt der Bleichflotte 46 %.

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man 12 g der Zusammensetzung gemäss Beispiel 2 oder gemäss Beispiel 3 in der Bleichflotte einsetzt.

Beispiel 12:

Ein Rohbaumwollgewebe wird durch Foulardieren mit einer wässrigen Bleichflotte imprägniert, die im Liter

25 g der Zusammensetzung gemäss Beispiel 1,

7 g Ätznatron,

1,6 g Pentadecan-1-sulfonsäure Natriumsalz,

0,5 g eines Adduktes aus 4 Mol Ethylenoxid und 1 Mol eines Gemisches aus Decyl- und Laurylalkohol und 50 ml einer wässrigen, 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung enthält. Nach dem Abquetschen beträgt die Flottenaufnahme 100 %. Das imprägnierte Gewebe wird aufgerollt, mit einer Plastikfolie luftdicht verpackt und während 24 Stunden bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) in feuchtem Zustand gelagert. Das Gewebe wird anschliessend wie in Beispiel 10 angegeben gespült, neutralisiert, entwässert und getrocknet.

Das gebleichte Gewebe ist schalenfrei. Der Weissgrad des Gewebes wird von -77 vor der Bleiche auf +53 nach der Bleiche erhöht. Nach der Bleiche beträgt der Restperoxidgehalt der Bleichflotte 53 %.

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man 25 g der Zusammensetzung gemäss Beispiel 2 oder gemäss Beispiel 3 in der Bleichflotte einsetzt.

Beispiel 13:

In einem Bleichbad, das im Liter

25 g der wässrigen Zusammensetzung gemäss Beispiel 4,

20 ml einer wässrigen, 35%-igen Wasserstoffperoxidlösung,

1,6 g Natriumpentadecan-1-sulfonat und

0,5 g eines Adduktes aus 4 Mol Ethylenoxid und 1 Mol eines Gemisches aus Decyl- und Laurylalkohol enthält, wird ein rohes Mischgewebe aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester imprägniert und auf 90 % Flottenaufnahme abgequetscht. Das imprägnierte Gewebe wird dann 5 Minuten lang bei 100°C gedämpft und anschliessend je 1 Minute kochend, heiss und kalt gewaschen, neutralisiert und getrocknet.

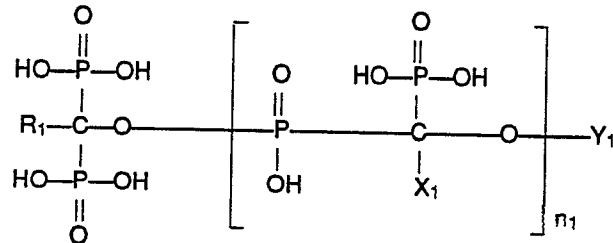
Der Weissgrad des behandelten Mischgewebes wird durch den Bleichprozess von 0 auf 55 CIBA-GEIGY-

Weissgradeinheiten erhöht. Der Wasserstoffperoxid-Gehalt des gedämpften Gewebes beträgt nach der Behandlung noch 58 % des ursprünglichen Wertes.

Das gebleichte Gewebe ist durch den Bleichprozess praktisch nicht geschädigt worden; der DP-Grad beträgt vor der Bleiche 2760 und nach der Bleiche 2690.

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung aus einem Phosphonsäureester der Formel



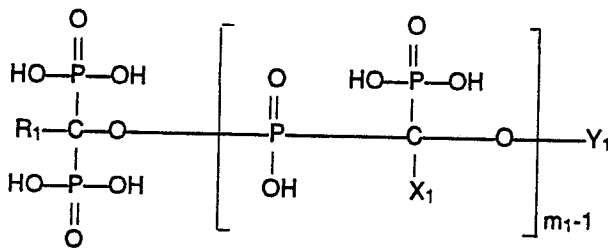
worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 und T_1 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n_1 1 bis 16 bedeuten,

einer Polyhydroxyverbindung, einem Alkalimetallsilikat, einem Alkalimetallhydroxid, einem Magnesiumsalz und einem Tensid aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl- oder Alkarylsulfonate, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens

(a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen, die der Formel

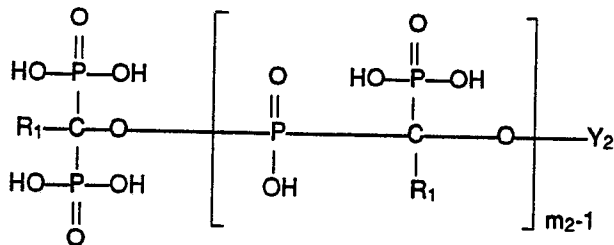


entsprechen, worin

Y_1 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{T}_1$, R_1 , X_1 und T_1 je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m_1 1 bis 17 bedeuten

(b) einen anionischen Dispergator der Gruppe der Alkalimetallsalze einer Alkyl-, Aryl- oder Alkaryldisulfonsäure enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel

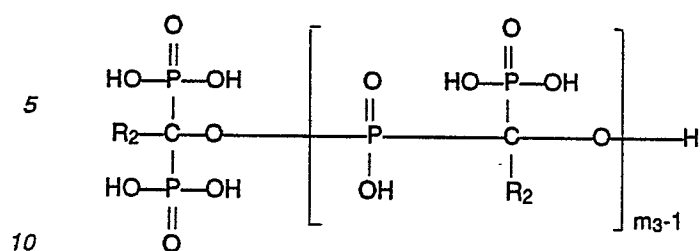


entsprechen, worin

Y_2 Wasserstoff oder $-\text{CO}-\text{R}_1$,

R_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m_2 1 bis 15 bedeuten.

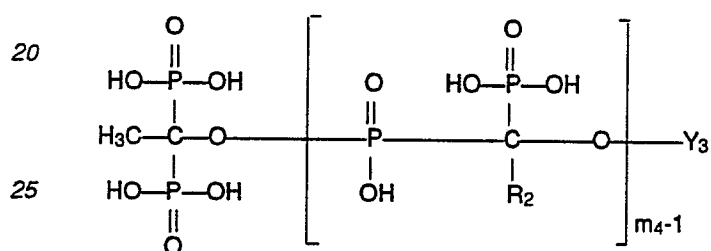
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel



entsprechen, worin

R₂ Methyl oder Ethyl und
m₃ 1 bis 13 bedeuten.

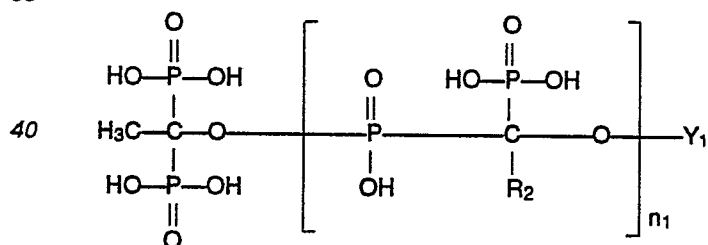
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus monomeren und oligomeren Verbindungen enthält, die der Formel



entsprechen, worin

Y₃ Wasserstoff oder Acetyl und
m₄ 1 bis 4 bedeuten.

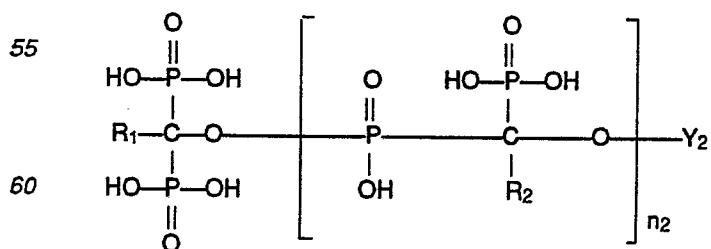
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine oligomere Verbindung der Formel



enthält, worin

Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁,
R₁, X₁ und T₁ je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
n₁ 1 bis 16 bedeuten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine oligomere Verbindung der Formel

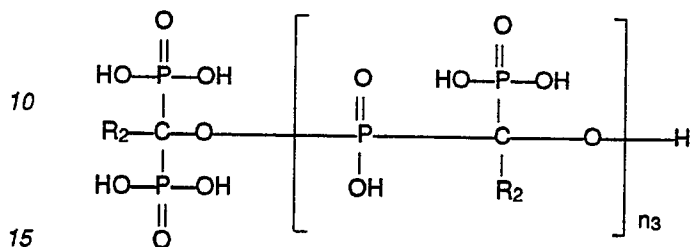


enthält, worin

Y₂ Wasserstoff oder -CO-R₁,

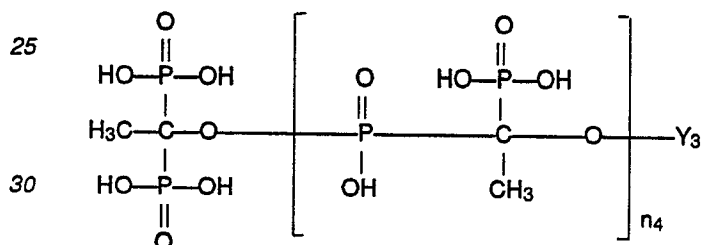
R₁ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
n₂ 1 bis 14 bedeuten.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine oligomere Verbindung der Formel



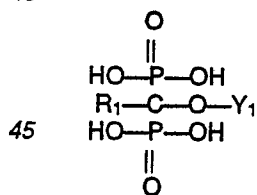
enthält, worin
R₂ Methyl oder Ethyl und
n₃ 1 bis 12 bedeuten.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine oligomere Verbindung der Formel



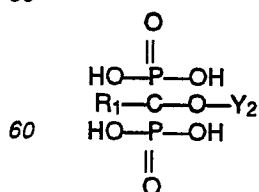
enthält, worin
Y₃ Wasserstoff oder Acetyl und
n₄ 1 bis 3 bedeuten.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



enthält, worin
Y₁ Wasserstoff oder -CO-T₁ und
R₁ und T₁ je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

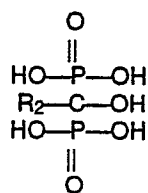
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



enthält, worin
Y₂ Wasserstoff oder -CO-R₁ und

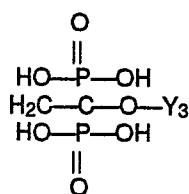
R₁ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
R₂ Methyl oder Ethyl bedeuten.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



enthält, worin
R₂ Methyl oder Ethyl bedeutet.

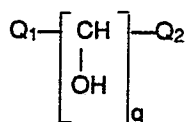
12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) eine monomere Verbindung der Formel



enthält, worin
Y₃ Wasserstoff oder Acetyl bedeutet.

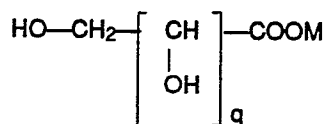
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyhydroxyverbindung eine solche enthält, die mindestens 2 Hydroxylgruppen aufweist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyhydroxyverbindung eine solche der Formel



enthält, worin
Q₁ und Q₂ je -CH₂OH, -CHO oder -COOM,
M Wasserstoff oder ein Alkalimetall und
q eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeuten.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyhydroxyverbindung eine Hydroxycarbonsäure der Formel



worin
M und q die in Anspruch 14 angegebenen Bedeutungen haben,
oder ein Lacton dieser Hydroxycarbonsäuren enthält.

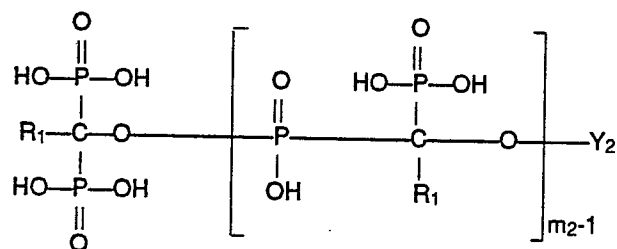
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Polyhydroxyverbindung Gluconsäure, deren Alkalimetallsalz oder deren γ -Lacton enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Alkalimetallsilikat Natron-Wasserglas enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Alkalimetallhydroxid Kalium- und/oder Natriumhydroxid enthält.
- 5 19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Alkalimetallhydroxid ein Gemisch aus Ätzkali und Ätznatron enthält.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Magnesiumsalz Magnesiumacetat, -sulfat oder -chlorid enthält.
- 10 21. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) das Dinatriumsalz einer Alkyldisulfonsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.
- 15 22. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) das Natriumsalz eines Kondensationsproduktes aus 2 oder 3 Mol einer Naphthalinmonosulfonsäure und 1 oder 2 Mol Formaldehyd enthält.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (b) das Dinatriumsalz einer Benzyl-C₈-C₂₂-alkylbenzimidazol-disulfonsäure enthält.
- 20 24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 0,1 bis 2,0 Prozent der Komponente (a),
 0,5 bis 3,0 Prozent der Komponente (b),
 0,4 bis 8,0 Prozent einer Polyhydroxyverbindung,
 5,0 bis 20,0 Prozent eines Alkalimetallsilikates,
 25 9,0 bis 21,0 Prozent eines Alkalimetallhydroxides,
 0,05 bis 2,0 Prozent eines Magnesiumsalzes und
 44,0 bis 84,95 Prozent Wasser,
 bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.
- 30 25. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung (A) der Komponente (b) und eines Alkalimetallsilikates mit der Hälfte der Gesamtmenge des Alkalimetallhydroxides versetzt, dann zur Lösung (A) eine wässrige Lösung (B) gibt, welche die Komponente (a), eine Polyhydroxyverbindung und ein Magnesiumsalz enthält und zuletzt das Gemisch aus den Lösungen (A) und (B)
- 35 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vermischen der Lösung (A) mit der ersten Hälfte des Alkalimetallhydroxides und anschliessend mit der Lösung (B) und zuletzt mit der zweiten Hälfte des Alkalimetallhydroxides bei einer Temperatur von höchstens 80°C durchführt.
- 40 27. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24 als Bleichaktivator und -stabilisator in wässrigen Flotten, die mindestens eine Perverbindung enthalten, zur Vorbehandlung von cellulosehaltigen Fasermaterialien.
- 45 28. Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Fasermaterialien dadurch gekennzeichnet, dass man das Material mit einer wässrigen Flotte behandelt, welche mindestens eine Perverbindung und eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält.
- 50 29. Wässrige Flotte zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Perverbindung und eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24 enthält.
30. Die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 28 gebleichten, cellulosehaltigen Fasermaterialien.
- 55 31. Fasermaterialien nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus textilen Cellulosefasern oder deren Gemische mit Synthefasern bestehen.

Claims

1. An aqueous composition which comprises a phosphonic acid ester of the formula



in which

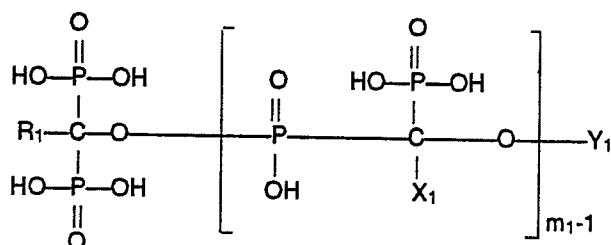
Y_1 is hydrogen or $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 and T_1 are each independently alkyl of 1 to 4 carbon atoms and

n_1 is 1 to 16,

a polyhydroxy compound, an alkali metal silicate, an alkali metal hydroxide, a magnesium salt and a surfactant from the group comprising alkyl-, aryl- or alkarylsulfonates, wherein it comprises at least

(a) a mixture of monomeric and oligomeric compounds of the formula



in which

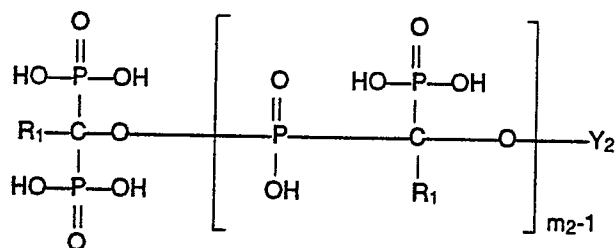
Y_1 is hydrogen or $-\text{CO}-\text{T}_1$,

R_1 , X_1 and T_1 are each alkyl of 1 to 4 carbon atoms and

m_1 is 1 to 17, and

(b) an anionic dispersant from the group comprising the alkali metal salts of an alkyl-, aryl- or alkaryldisulfonic acid.

2. A composition according to claim 1, wherein component (a) is a mixture of monomeric and oligomeric compounds of the formula



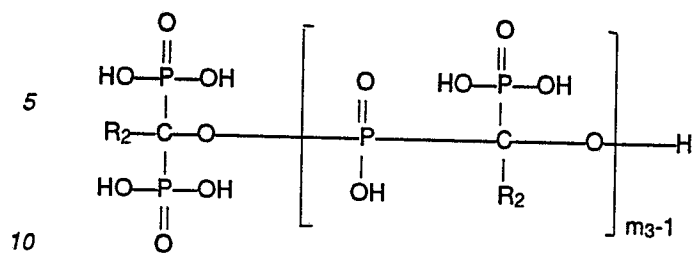
in which

Y_2 is hydrogen or $-\text{CO}-\text{R}_1$,

R_1 is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, and

m_2 is 1 to 15.

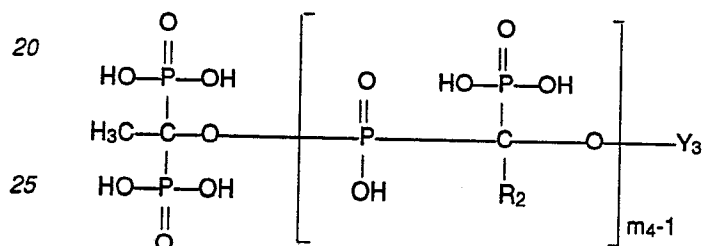
3. A composition according to claim 2, wherein component (a) is a mixture of monomeric and oligomeric compounds of the formula



which

R_2 is methyl or ethyl and
 m_3 is 1 to 13.

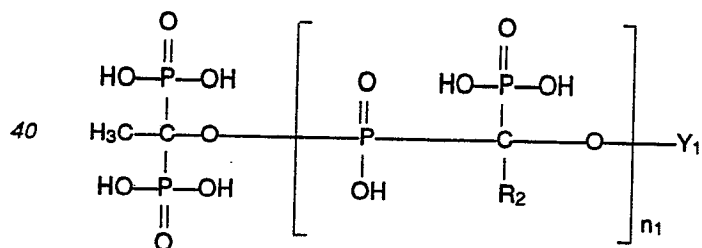
4. A composition according to claim 2, wherein component (a) is a mixture of monomeric and oligomeric compounds of the formula



in which

Y_3 is hydrogen or acetyl and
 m_4 is 1 to 4.

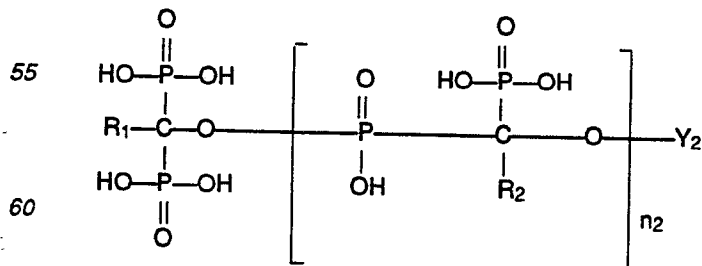
5. A composition according to any one of claims 1 to 4, wherein component (a) is an oligomeric compound of the formula



in which

Y_1 is hydrogen or $-\text{CO}-\text{T}_1$,
 R_1 , X_1 and T_1 are each alkyl of 1 to 4 carbon atoms and
 n_1 is 1 to 16.

6. A composition according to claim 5, wherein component (a) is an oligomeric compound of the formula

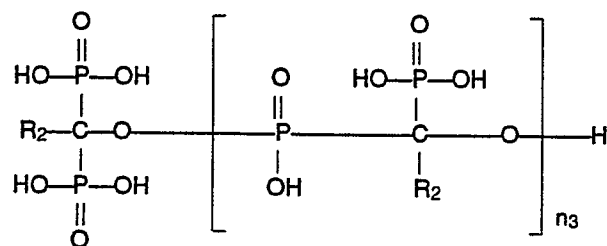


in which

Y_2 is hydrogen or $-\text{CO}-\text{R}_1$,

R₁ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, and
n₂ is 1 to 14.

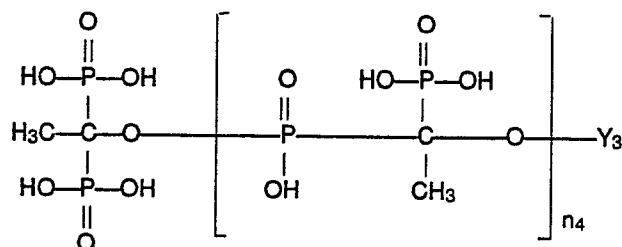
7. A composition according to claim 6, wherein component (a) is an oligomeric compound of the formula



in which

R₂ is methyl or ethyl and
n₃ is 1 to 12.

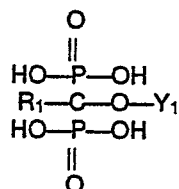
8. A composition according to claim 6, wherein component (a) is an oligomeric compound of the formula



in which

Y₃ is hydrogen or acetyl and
n₄ is 1 to 3.

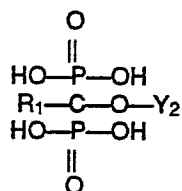
9. A composition according to any one of claim 1 to 4, wherein component (a) is a monomeric compound of the formula



in which

Y₁ is hydrogen or -CO-T₁ and
R₁ and T₁ are each alkyl of 1 to 4 carbon atoms.

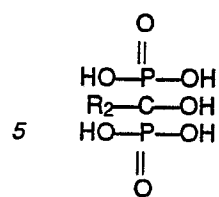
10. A composition according to claim 9, wherein component (a) is a monomeric compound of the formula



in which

Y₂ is hydrogen or -CO-R₁, and
R₁ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, and
R₂ is methyl or ethyl.

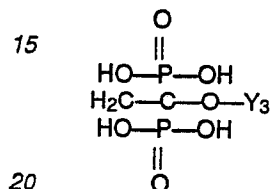
11. A composition according to claim 10, wherein component (a) is a monomeric compound of the formula



in which

10 R_2 is methyl or ethyl.

12. A composition according to claim 10, wherein component (a) is a monomeric compound of the formula

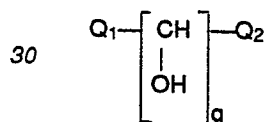


in which

Y_3 is hydrogen or acetyl.

25 13. A composition according to claim 1, wherein the polyhydroxy compound contains at least 2 hydroxyl groups.

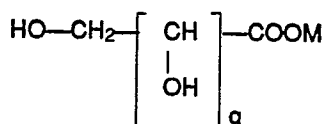
14. A composition according to claim 13, wherein the polyhydroxy compound has the formula



in which

35 each of Q_1 and Q_2 is $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$ or $-\text{COOM}$,
 M is hydrogen or an alkali metal, and
 q is 2 to 5.

40 15. A composition according to claim 14, wherein the polyhydroxy compound is a hydroxycarboxylic acid of the formula



45 in which

M and q are as defined in claim 14,
or a lactone of these hydroxycarboxylic acids.

50 16. A composition according to claim 15, wherein the polyhydroxy compound is gluconic acid, an alkali metal salt thereof or the γ -lactone thereof.

17. A composition according to claim 1, wherein the alkali metal silicate is sodium silicate.

55 18. A composition according to claim 1, wherein the alkali metal hydroxide is potassium hydroxide and/or sodium hydroxide.

19. A composition according to claim 18, wherein the alkali metal hydroxide is a mixture of potassium hydroxide and/or sodium hydroxide.

60 20. A composition according to claim 1, wherein the magnesium salt is magnesium acetate, magnesium sulfate or magnesium chloride.

65 21. A composition according to claim 1, wherein component (b) is the disodium salt of an alkyldisulfonic acid of 8 to 20 carbon atoms,

22. A composition according to claim 1, wherein component (b) is the sodium salt of a condensate of 2 or 3 moles of a naphthalenemonosulfonic acid and 1 or 2 moles of formaldehyde.

23. A composition according to claim 1, wherein component (b) is the disodium salt of a benzyl(C₈-C₂₂)alkylbenzimidazolesulfonic acid.

24. A composition according to any one of claims 1 to 23 which comprises

0.1 to 2.0 per cent of component (a),
0.5 to 3.0 per cent of component (b),
0.4 to 8.0 per cent of a polyhydroxy compound,
5.0 to 20.0 per cent of an alkali metal silicate,
9.0 to 21.0 per cent of an alkali metal hydroxide,
0.05 to 2.0 per cent of a magnesium salt and
44.0 to 84.95 per cent of water,
based on the total weight of said composition.

25. A process for the preparation of the composition according to any one of claims 1 to 24, which comprises adding half the total amount of the alkali metal hydroxide to an aqueous solution (A) of component (b) and an alkali metal silicate and then adding an aqueous solution (B) containing component (a), a polyhydroxy compound and a magnesium salt to solution (A) and finally adding the remaining amount of the alkali metal hydroxide to the mixture of solutions (A) and (B).

26. A process according to claim 25, which comprises mixing solution (A) with the first half of the alkali metal hydroxide and then with solution (B) and finally with the second half of the alkali metal hydroxide at a temperature not exceeding 80°C.

27. Use of the composition according to any one of claims 1 to 24 as bleaching activator and bleaching stabiliser in aqueous liquors that contain at least one per compound for pretreating cellulose-containing fibre materials.

28. A process for bleaching cellulose-containing fibre materials, which comprises treating said material with an aqueous liquor that contains at least one per compound and a composition according to any one of claims 1 to 24.

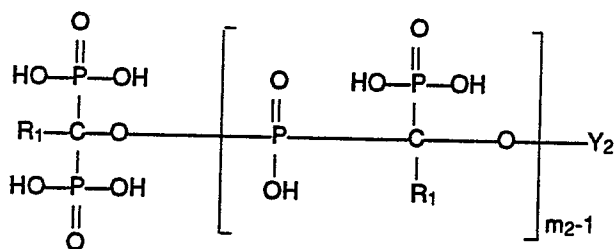
29. An aqueous liquor for carrying out the process according to claim 28, which liquor contains at least one per compound and a composition according to any one of claims 1 to 24.

30. Cellulose-containing fibre materials bleached by the process according to claim 28.

31. Fibre materials according to claim 30 which consist of textile cellulosic fibres or blends thereof with synthetic fibres.

Revendications

1. Composition aqueuse renfermant un ester de l'acide phosphonique de formule



où

Y₁ représente l'hydrogène ou -CO-T₁,

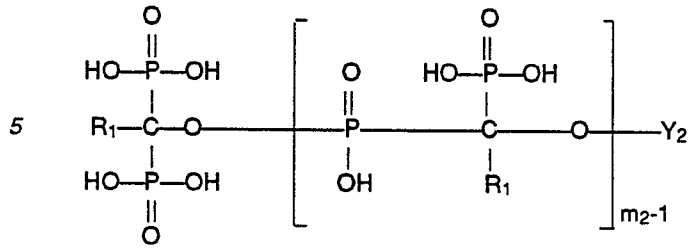
R₁, X₁ et T₁ représentent chacun, indépendamment, un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone

n₁ vaut de 1 à 16,

un composé polyhydroxylé, un silicate de métal alcalin, un hydroxyde de métal alcalin, un sel de magnésium

et un tensioactif du groupe des alkyl-, aryl- ou alkylarylsulfonates, caractérisée en ce qu'elle contient au moins

(a) un mélange de composés monomères et oligomères, qui répondent à la formule

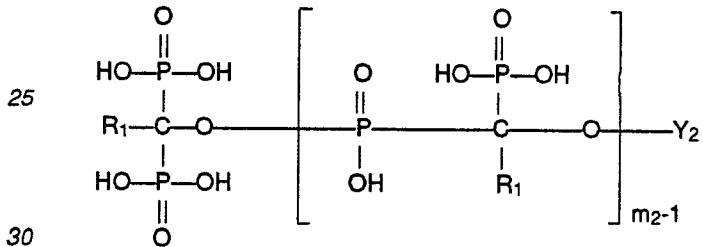


où

Y₁ représente l'hydrogène ou -CO-T₁,R₁, X₁ et T₁ représentent chacun, indépendamment, un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone etm₁ vaut de 1 à 17,

(b) un dispersant anionique du groupe des sels de métal alcalin d'un acide alkyl-, aryl- ou alkylaryldisulfonique

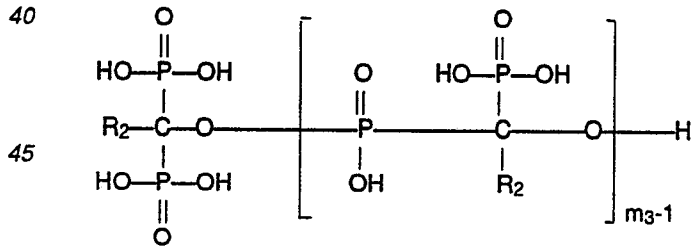
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un mélange de composés monomères et oligomères, qui répondent à la formule



où

Y₂ représente l'hydrogène ou -CO-R₁,R₁ représente un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone etm₂ vaut de 1 à 15.

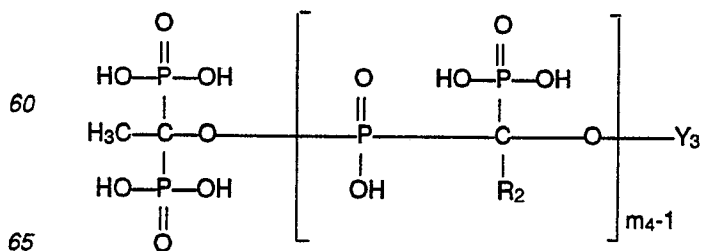
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un mélange de composés monomères et oligomères, qui répondent à la formule



où

R₁ représente un groupe méthyle ou éthyle etm₃ vaut de 1 à 13.

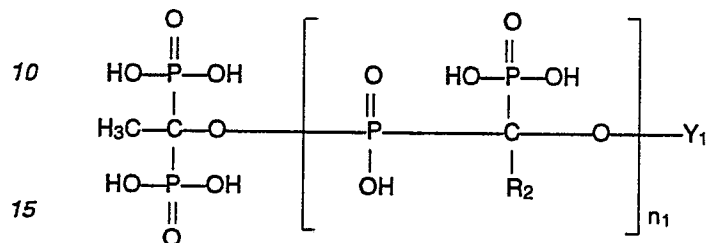
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un mélange de composés monomères et oligomères, qui répondent à la formule



où

Y_3 représente l'hydrogène ou un groupe acétyle et
 m_4 vaut de 1 à 4.

- 5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé oligomère de formule

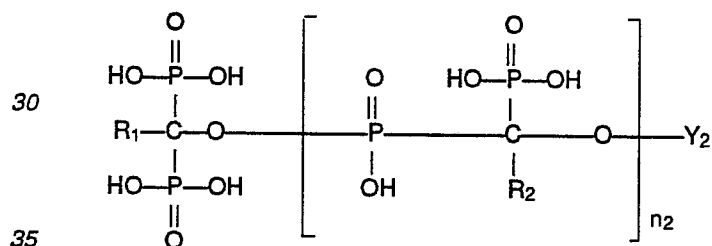


où

Y_1 représente l'hydrogène ou $-\text{CO}-\text{T}_1$,

- 20 R_1 , X_1 et T_1 représentent chacun, indépendamment, un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone
 et
 n_1 vaut de 1 à 16.

- 25 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé oligomère de formule

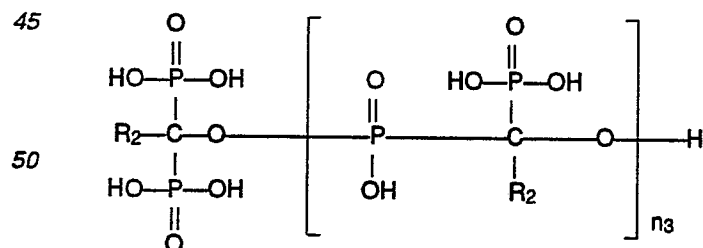


où

Y_2 représente l'hydrogène ou $-\text{CO}-\text{R}_1$,

- 40 R_1 représente un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone et
 n_2 vaut de 1 à 14.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé oligomère de formule

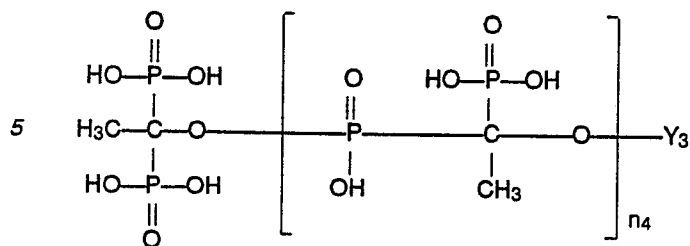


où

R_2 représente un groupe méthyle ou éthyle et
 n_3 vaut de 1 à 12.

- 60 8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé oligomère de formule

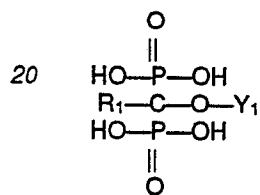
65



où

Y_3 représente l'hydrogène ou un groupe acétyle et
 n_4 vaut de 1 à 3.

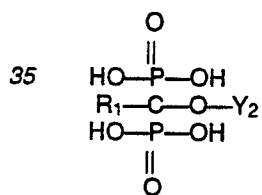
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que comme composant (a), elle contient un composé monomère de formule



où

Y_1 représente l'hydrogène ou $-\text{CO}-\text{T}_1$, et
 R_1 et T_1 représentent chacun un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone.

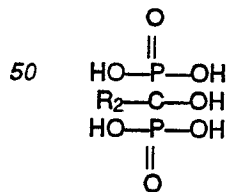
- 30 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé monomère de formule



où

Y_2 représente l'hydrogène ou $-\text{CO}-\text{R}_1$ et
 R_1 représente un groupe alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone et
 R_2 représente un groupe méthyle ou éthyle.

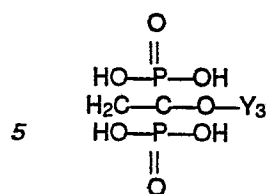
- 45 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé monomère de formule



où

R_2 représente un groupe méthyle ou éthyle.

- 60 12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que, comme composant (a), elle contient un composé monomère de formule

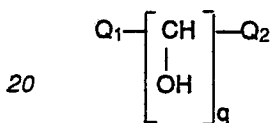


où

10 Y₃ représente l'hydrogène ou un groupe acétyle.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme composé polyhydroxylé, elle contient un composé de ce type comportant au moins 2 groupes hydroxyle.

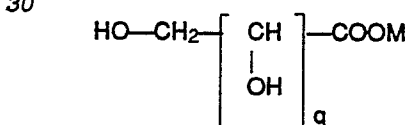
15 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que comme composé polyhydroxylé, elle contient un composé de ce type de formule



où

25 Q₁ et Q₂ représentent chacun un groupe -CH₂OH, CHO ou COOM,
M représente l'hydrogène ou un métal alcalin, et
q vaut un nombre entier de 2 à 5.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que, comme composé polyhydroxylé, elle contient un acide hydroxycarboxylique de formule



où

35 M et q ont les significations indiquées dans la revendication 14,
ou une lactone de cet acide hydroxycarboxylique.

40 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que, comme composé polyhydroxylé, elle contient l'acide gluconique, ses sels de métal alcalin ou sa γ-lactone.

17. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que comme silicate de métal alcalin, elle contient de l'orthosilicate de soude.

18. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme hydroxyde de métal alcalin, elle contient l'hydroxyde de potassium et/ou l'hydroxyde de sodium.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que, comme hydroxyde de métal alcalin, elle contient un mélange de potasse caustique et de soude caustique.

20. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme sel de magnésium, elle contient l'acétate, le sulfate ou le chlorure de magnésium.

21. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme composant (b), elle contient le sel disodique d'un acide alkyldisulfonique comportant 8 à 20 atomes de carbone.

22. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme composant (b), elle contient le sel de sodium d'un produit de condensation de 2 ou 3 moles d'un acide naphthalènenomonosulfonique et 1 ou 2 moles de formaldéhyde.

23. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme composant (b), elle contient le sel disodique d'un acide benzyl-C₈-C₂₂-alkyl-benzimidazole-disulfonique.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée en ce qu'elle contient

0,1 à 2,0 % de composant (a),
 0,5 à 3,0 % de composant (b).
 0,4 à 8,0 % d'un composé polyhydroxylé.
 5,0 à 20,0 % d'un silicate de métal alcalin,
 9,0 à 21,0 % d'un hydroxyde de métal alcalin,
 0,05 à 2,0 d'un sel de magnésium et
 44,0 à 84,95 % d'eau,
 par rapport au poids total de la composition.

25. Procédé pour la préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que, dans une solution aqueuse (A) du composant (b) et d'un silicate de métal alcalin, on introduit la moitié de la quantité totale d'hydroxyde de métal alcalin, puis on ajoute à la solution (A) une solution aqueuse (B), qui contient le composant (a), un composé polyhydroxylé et un sel de magnésium, et enfin, on ajoute au mélange des solutions (A) et (B) la quantité restante de l'hydroxyde de métal alcalin.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le mélange de la solution (A) avec la première moitié de l'hydroxyde de métal alcalin et ensuite avec la solution (B) et enfin avec la deuxième moitié de l'hydroxyde de métal alcalin est effectué à une température d'au plus 80°C.

27. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, comme activateur et stabilisant de blanchiment dans des bains aqueux qui contiennent au moins un composé peroxy, pour le prétraitement de matières fibreuses cellulosiques.

28. Procédé de blanchiment de matières fibreuses cellulosiques, caractérisé en ce que l'on traite la matière avec un bain aqueux qui contient au moins un composé peroxy et une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

29. Bain aqueux pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'il contient au moins un composé peroxy et une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

30. Matières fibreuses cellulosiques blanchies à l'aide du procédé selon la revendication 28.

31. Matières fibreuses selon la revendication 30, caractérisées en ce qu'elles sont constituées de fibres textiles cellulosiques ou de leurs mélanges avec des fibres synthétiques.