

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 280 652 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.09.92**

(51) Int. Cl.⁵: **D06L 3/12**

(21) Anmeldenummer: **88810104.5**

(22) Anmeldetag: **22.02.88**

(54) **Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von polyesterhaltigem Textilmaterial.**

(30) Priorität: **26.02.87 CH 740/87**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 035 694
FR-A- 1 601 823
FR-A- 2 356 761
FR-A- 2 390 537

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

(72) Erfinder: **Hefti, Heinz, Dr.**
Fasanenstrasse 2
CH-4153 Reinach(CH)
Erfinder: **Lehmann, Urs, Dr.**
Palmenstrasse 17
CH-4055 Basel(CH)
Erfinder: **Reinehr, Dieter, Dr.**
Wolfsheule 10
W-7842 Kandern(DE)
Erfinder: **Kaschig, Jürgen, Dr.**
Rötebuckweg 30
W-7800 Freiburg(DE)

EP 0 280 652 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von polyesterhaltigem Textilmaterial durch kombinierte Applikation von optischen Aufhellern mit sogenannten Boostern auf das Material. Als Booster werden Verbindungen bezeichnet, die kurzwelliges UV-Licht absorbieren und die absorbierte Energie auf den Aufheller übertragen. Booster sind fluoreszenzfähige Verbindungen, die im Bereich von 300 bis 350 nm absorbieren und bei 350 bis 390 nm fluoreszieren. Die Fluoreszenz des Boosters liegt somit im Absorptionsbereich des Aufhellers, was zur erhöhten Aktivität des Aufhellers und dadurch bei vielen Aufhellern zu einer nennenswerten Weissgradsteigerung des behandelten polyesterhaltigen Textilmaterials führt.

Aus der DE-A-3503136 ist ein Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades bei optisch aufgehellten Polyolefinen und Polystyrol bekannt, indem diese neben optischen Aufhellern zusätzlich noch ein sterisch gehindertes heterocyclisches Amin enthalten.

Die FR-A-1 601 823, FR-A-2 390 537, FR-A-2 356 761 und EP-A-0 035 694 beschreiben Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von polyesterhaltigem Textilmaterial durch Applikation von Mischungen verschiedener optischer Aufheller.

Zu den Verbindungen, die sich als Booster für eine zusätzliche Weissgradsteigerung in Verbindung mit einem bekannten optischen Aufheller für Polyesterfasern und polyesterhaltiges Textilmaterial eignen, gehören einige Stilbenverbindungen, beispielsweise unsubstituiertes Stilben oder durch Cyan- oder C₁-C₃-Alkoxycarbonylgruppen substituiertes Stilben, sowie einige Stickstoff und Sauerstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, beispielsweise 2-(Diphenyl)-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxidiazol, 2-(Diphenyl)-benzoxazol und 2-(p-Tolyl)-5-tert.-butyl-benzoxazol. Vorzugsweise verwendet man als Booster 4,4'-Bis(cyan)-stilben oder 4,4'-Bis(ethoxycarbonyl)-stilben, die man zuvor aus einem Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, umkristallisieren kann.

Als optische Aufheller lassen sich eine Anzahl von zur Aufhellung von polyesterhaltigem Textilmaterial bekannten Verbindungen für das erfindungsgemässe Verfahren einsetzen, beispielsweise 2,4-Dimethoxy-6-(1-pyrenyl)-1,3,5-triazin, N-Methyl-4,5-diethoxynaphthalimid, 2-(4-Chlorstyryl-2-cyanophenyl)-naphthotriazol und 1,4-Bis(benzoxazol-2-yl)-naphthalin.

Bezüglich der Auswahl von optischem Aufheller und Booster für das erfindungsgemässe Verfahren wurde gefunden, dass es spezifische Kombinationen gibt, worin der Booster besonders aktivierend auf den Aufheller einwirkt. Während ein Booster zusammen mit einem bestimmten Aufheller eine zusätzliche Weissgradsteigerung von bis zu 15 Weissgradeinheiten bewirken kann, übt der gleiche Booster auf einen anderen Aufheller kaum oder keinen besonderen Einfluss auf dessen erwarteten Aufhellungseffekt aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel zum optischen Aufhellen von polyesterhaltigem Textilmaterial, welche einen optischen Aufheller und eine in dessen Absorptionsbereich fluoreszierende Verbindung als Booster enthalten.

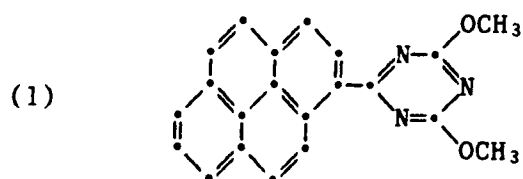
Die Herstellung der erfindungsgemässen Mittel kann wie bei Mischungen von optischen Aufhellern üblich durch Dispergieren der einzelnen Verbindungen in einem flüssigen Medium, z.B. Wasser, und dann durch Zusammengabe der Dispersionen vorgenommen werden. Man kann aber auch eine Mischung der einzelnen Verbindungen in Substanz gemeinsam dispergieren, was in üblicher Weise in Kugelmühlen, Perlmühlen oder dergleichen geschieht.

Die erfindungsgemässen Mittel können nach bekannten Methoden auf das polyesterhaltige Textilgut appliziert werden, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren bei 90 bis 140 °C oder nach dem Foulardthermverfahren bei 160 bis 220 °C. Die Applikation erfolgt mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die Verbindungen in feinverteilter Form als Suspensionen, sogenannten Mikrodispersionen, oder gegebenenfalls Lösungen vorliegen. Bei der Applikation können schliesslich noch Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weitere Hilfsmittel zugesetzt werden.

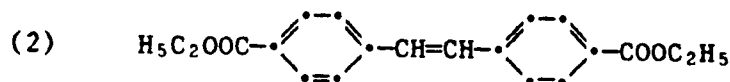
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1:

Man foulardiert bei Raumtemperatur ein Polyestergewebe (Terylene Typ 540) mit einer wässrigen Flotte, enthaltend 0,5 g/l des optischen Aufhellers der Formel



1 g/l der Verbindung der Formel



und 1 g/l Invadin JFC 200%. Der Abquetscheffekt beträgt 70 %. Anschliessend wird während 30 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C getrocknet und daraufhin bei 200 °C während 30 Sekunden thermofixiert. Das so behandelte Polyestergewebe weist einen Aufhelleffekt auf, der um 8 Weissgradeinheiten über dem Weissgrad liegt, wenn keine Verbindung der Formel 2 mitverwendet wird.

Beispiel 2:

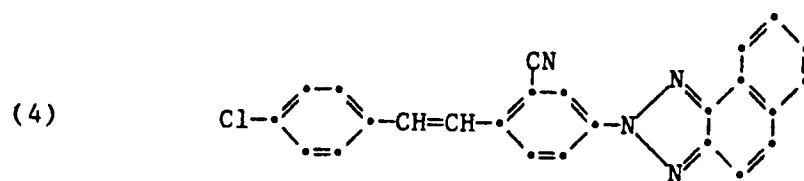
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 statt 1 g/l der Verbindung der Formel 2 eine Verbindung der Formel



so erhält man eine Weissgradsteigerung gegenüber der Verwendung der Verbindung der Formel 1 allein von 11 Weissgradeinheiten.

Beispiel 3:

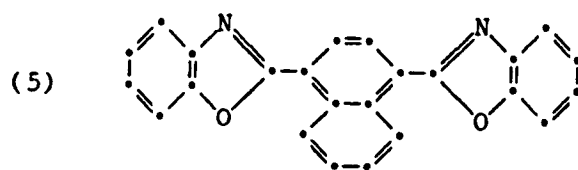
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 den optischen Aufheller der Formel



und die zuvor aus Dimethylformamid umkristallisierte Verbindung der Formel 3 so erhält man eine Weissgradsteigerung gegenüber der Verwendung der Verbindung der Formel 4 allein von 9 Weissgradeinheiten.

Beispiel 4:

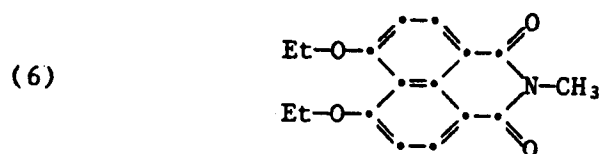
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 den optischen Aufheller der Formel



und die zuvor aus Dimethylformamid umkristallisierte Verbindung der Formel 3 so erhält man eine Weissgradsteigerung gegenüber der Verwendung der Formel 5 allein von 11 Weissgradeinheiten.

Beispiel 5:

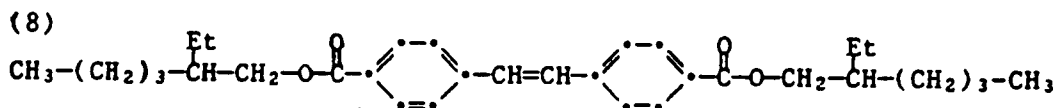
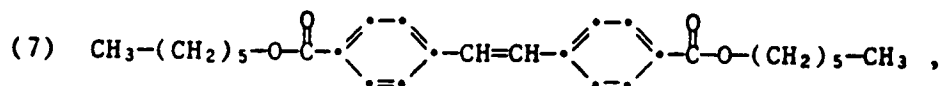
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 den optischen Aufheller der Formel



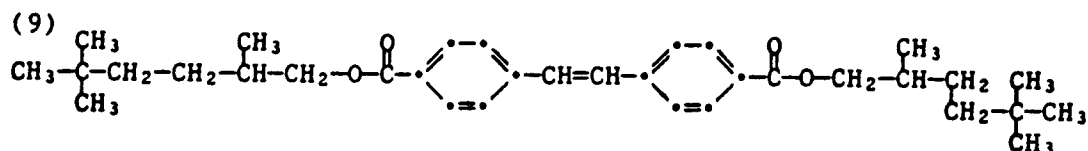
und die zuvor aus Dimethylformamid umkristallisierte Verbindung der Formel 3 so erhält man eine Weissgradsteigerung gegenüber der Verwendung des Aufhellers der Formel 6 allein von über 20 Weissgradeinheiten.

Beispiel 6:

Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 eine Verbindung der Formel



oder



in Kombination mit einem optischen Aufheller der Formel (4), (6) oder (1), so erhält man Weissgradsteigerungen von bis zu 36 Weissgradeinheiten gegenüber der Verwendung der Aufheller alleine.

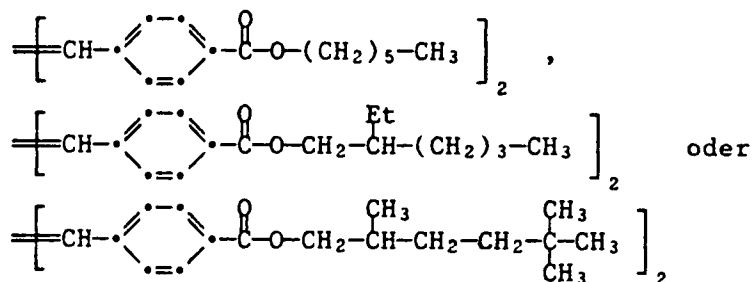
Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung des Weissgrades von polyesterhaltigem Textilmaterial durch Applikation von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass man zum optischen Aufheller eine in dessen Absorptionsbereich fluoreszierende Verbindung als Booster zugebt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Booster Stilben oder Stilbenver-

bindungen zugibt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Booster durch Cyan- oder C₁-C₉-Alkoxycarbonylgruppen substituiertes Stilben zugibt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Booster 4,4'-Bis-(cyan)-stilben oder 4,4'-Bis-(ethoxycarbonyl)-stilben oder eine Verbindung der Formel



zugibt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Booster Stickstoff und Sauerstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen zugibt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Booster 2-(Diphenyl)-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxdiazol, 2-(Diphenyl)-benzoxazol oder 2-(p-Tolyl)-5-tert.-butyl-benzoxazol zugibt.

7. Mittel zum optischen Aufhellen von polyesterhaltigem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen optischen Aufheller und eine in dessen Absorptionsbereich fluoreszierende Verbindung als Booster enthalten.

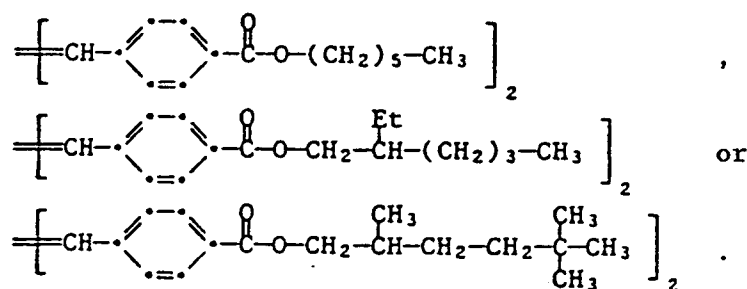
Claims

1. A process for increasing the degree of whiteness of polyester-containing textile material by application of fluorescent whitening agents, which comprises adding to the fluorescent whitening agent, as booster, a compound which fluoresces in the absorption range of said fluorescent whitening agent.

2. A process according to claim 1, wherein the booster added is stilbene or a stilbene compound.

3. A process according to claim 2, wherein the booster added is stilbene which is substituted by cyano or C₁-C₉alkoxycarbonyl groups.

4. A process according to claim 3, wherein the booster added is 4,4'-bis(cyano)stilbene or 4,4'-bis-(ethoxycarbonyl)stilbene or a compound of formula



5. A process according to claim 1, wherein the booster added is a heterocyclic compound which contains

nitrogen and oxygen.

6. A process according to claim 5, wherein the booster added is 2-(diphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 2-(diphenyl)benzoxazole or 2-(p-tolyl)-5-tert-butylbenzoxazole.

7. A composition for whitening polyester-containing textile material, which comprises a fluorescent whitening agent and, as booster, a compound which fluoresces in the absorption range of said fluorescent whitening agent.

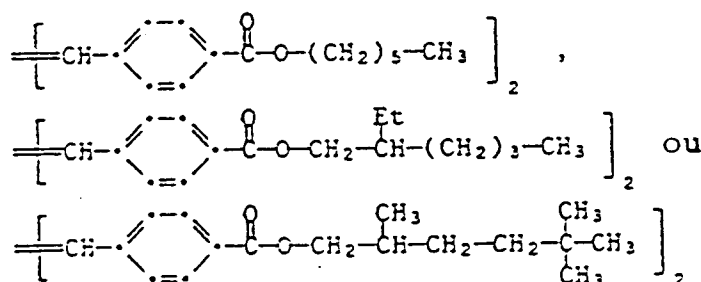
Revendications

1. Procédé d'augmentation du degré de blanc d'un matériau textile contenant un polyester, par application d'azurants optiques, **caractérisé** en ce que l'on ajoute à l'azurant optique, en tant que renforçateur, un composé émettant un rayonnement de fluorescence dans le domaine d'absorption de l'azurant optique.

2. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé** en ce que l'on ajoute, en tant que renforçateur, du stilbène ou des dérivés du stilbène.

3. Procédé conforme à la revendication 2, **caractérisé** en ce que l'on ajoute, en tant que renforçateur, un stilbène substitué par des groupes cyano ou (alcoxy en C₁₋₉)-carbonyle.

4. Procédé conforme à la revendication 3, **caractérisé** en ce que l'on ajoute, en tant que renforçateur, du 4,4'-bis(cyano)-stilbène, du 4,4'-bis(éthoxycarbonyl)-stilbène, ou un composé de formule



5. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé** en ce que l'on ajoute, en tant que renforçateur, des composés hétérocycliques contenant de l'azote et de l'oxygène.

6. Procédé conforme à la revendication 5, **caractérisé** en ce que l'on ajoute, en tant que renforçateur, du 2-(diphényl)-5-(4-tert-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole, du 2-(diphényl)-benzoxazole ou du 2-(p-tolyl)-5-tert-butyl-benzoxazole.

7. Agents pour l'azurage optique d'un matériau textile contenant un polyester, **caractérisé** en ce qu'ils contiennent un azurant optique et, comme renforçateur, un composé émettant un rayonnement de fluorescence dans le domaine d'absorption de l'azurant optique.