



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 504 149 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.08.2005 Patentblatt 2005/34

(51) Int Cl. 7: **D06L 3/12, C11D 3/39,**
C11D 3/42, C07C 309/32,
C11D 1/62

(21) Anmeldenummer: **03717323.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/004497

(22) Anmeldetag: **30.04.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/093565 (13.11.2003 Gazette 2003/46)

(54) VERFAHREN ZUM AUFHELLEN VON TEXTILEN MATERIALIEN

METHOD FOR BRIGHTENING TEXTILE MATERIALS

PROCEDE POUR AZURER DES MATERIAUX TEXTILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **03.05.2002 DE 10219993**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.2005 Patentblatt 2005/06

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen (DE)

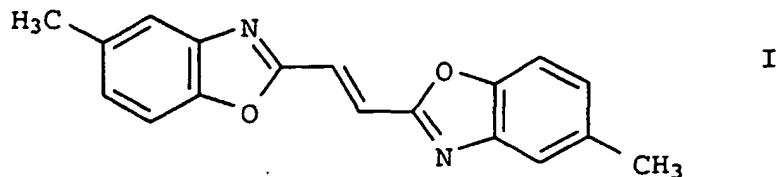
(72) Erfinder:

- **WEBER, Dieter**
67454 Hassloch (DE)
- **REICHELT, Helmut**
67435 Neustadt (DE)
- **WAGENBLAST, Gerhard**
67157 Wachenheim (DE)

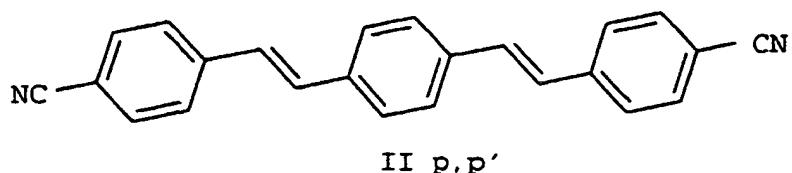
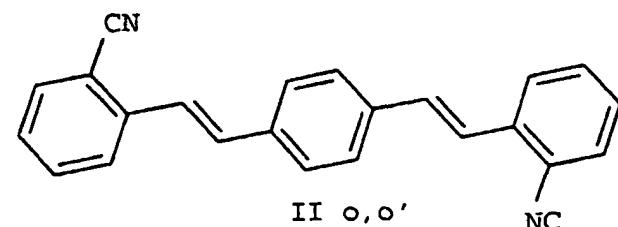
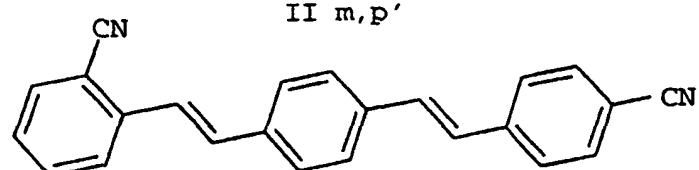
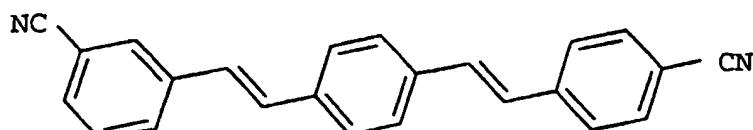
(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 682 145 **EP-A- 0 724 012**
US-A- 3 779 931 **US-A- 4 330 427**
US-A- 4 336 155 **US-A- 5 053 055**
US-A- 6 120 704

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufhellen von textilen Materialien durch Behandlung mit optischen Aufhellern in wässriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, dass man 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aller aufhellend wirkenden Verbindungen, der Verbindung I

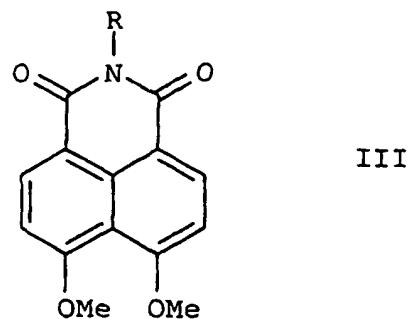


15 wobei bis zu 40 mol-% von I als cis-Isomer vorliegen können, sowie 80 bis 20 Gew.-% mindestens einer Verbindung II, ausgewählt aus



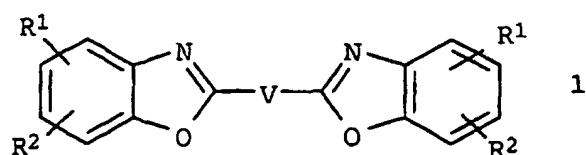
50 sowie 0 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel III

55

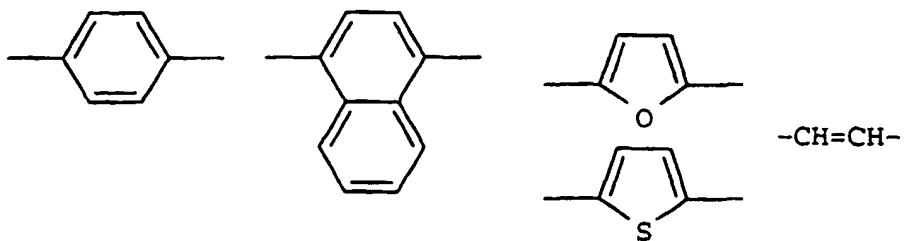


15 in der R ausgewählt wird aus C₄-C₁₀-Alkyl, einsetzt, wobei man die Behandlung optional in Gegenwart eines oder mehrerer blauer oder violetter Nuancierfarbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone, Azofarbstoffe oder Methinfarbstoffe vornimmt.

[0002] Optische Aufheller sind als Hilfsmittel für die Textilindustrie und für die Kunststoffindustrie von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Zahlreiche Verbindungen sind für ihre Eigenschaft, Textilien oder Kunststoffen eine weiße Farbe zu geben, bekannt. Jedoch haben die meisten dieser bekannten Verbindungen auch Nachteile. So sind Verbindungen der allgemeinen Formel 1



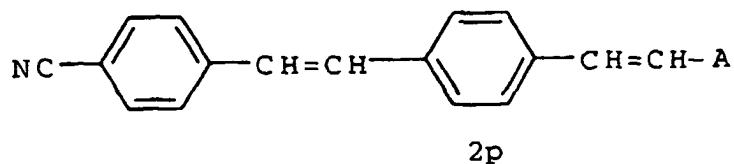
30 aus EP 0 023 026 bekannt, wobei beispielsweise die Reste R¹ und R² beispielsweise Wasserstoff, Fluor, Chlor, Phenyl, Trifluormethyl, Alkyl oder zahlreiche andere Reste sein können und wobei V ausgewählt wird aus



[0003] Verbindungen der allgemeinen Formel 1 sind zwar bei niedriger Temperatur applizierbar, aber ihre Ausgiebigkeit ist begrenzt, d.h. man benötigt viel Produkt, um den gewünschten Aufhelleffekt zu erzielen.

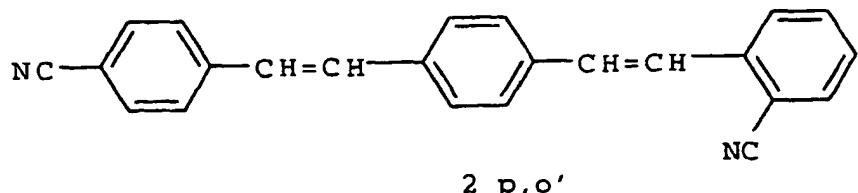
45 [0004] Bekannt ist außerdem ein Verfahren zum Aufhellen von Textilien, indem man die Textilien mit Distyrylbenzolverbindungen behandelt, die beispielsweise aus CH-A 366 512, CH-A 382 709, CH-A 388 294, CH-A 389 585, CH-A 411 329, CH-A 416 078 und CH-A 465 548 bekannt sind. EP-A 0 023 027 und EP-B2 0 030 917 sowie die in EP-B2 0 030 917 zitierte Literatur demonstrieren den Einsatz von Gemischen aus zwei oder mehr Dicyanostyrylbenzolverbindungen zur optischen Aufhellung von Polyestern.

50 [0005] In EP 0 023 026 werden Mischungen aus optischen Aufhellern offenbart, die 0,05 bis 0,95 Gewichtsteile einer oder mehrerer Verbindungen der Formel 2 p



enthalten, wobei A eine Phenylgruppe, substituiert mit einer ortho- oder para-Cyanogruppe bedeutet, sowie 0,95 bis 0,05 Gewichtsteile einer oder mehrerer anderer Verbindungen, ausgewählt aus einer großen Vielzahl anderer Verbindungen. Bevorzugt sind Mischungen aus 2 p,o'

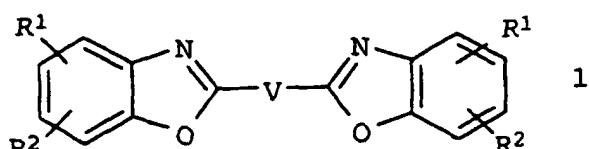
5



10

mit Verbindungen der allgemeinen Formel 1

15



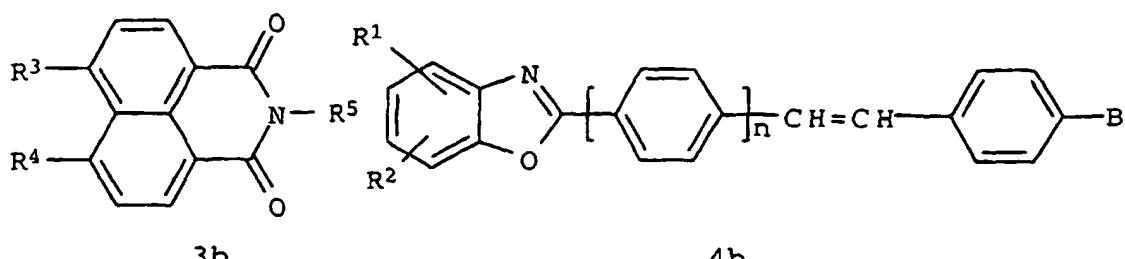
20

in der die Reste R¹ und R² bedeuten können: Wasserstoff, Fluor, Chlor, Phenyl, Trifluormethyl, C₁-C₉-Alkyl, Alkoxy, Alkylamino und zahlreiche weitere Reste, die auf Seite 2, Zeile 14-21 aufgeführt werden, und V wie oben stehend definiert ist,

25

oder mit Verbindungen der Formel 3b-4b

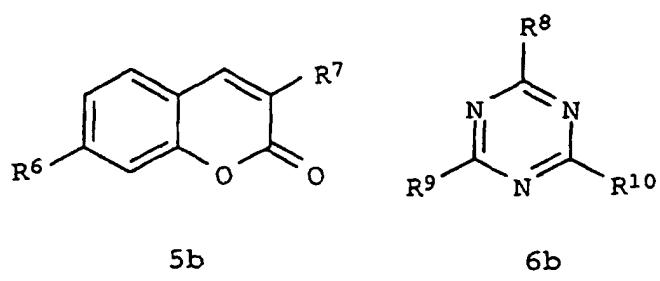
30



35

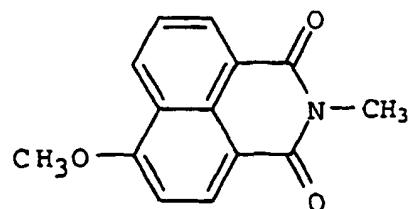
wobei B eine funktionelle Gruppe ist, R¹ und R² sind wie oben definiert, n ist eine ganze Zahl, R³ aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkoxy, R⁴ aus C₁-C₄-Alkoxygruppen und R⁵ beispielsweise aus C₁-C₆-Alkyl gewählt wird und B bevorzugt eine funktionelle Gruppe ist, oder weiterhin mit Verbindungen der Formeln 5b bis 6b

45

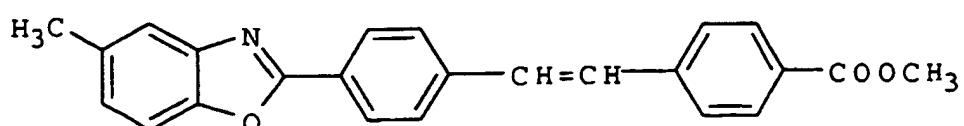
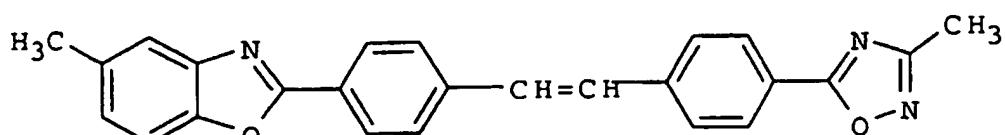


55

die Reste R⁶ bis R¹⁰ jeweils aus verschiedenen Gruppen ausgesucht werden und V wie oben stehend definiert wird. [0006] Aus dieser Vielzahl von Ausführungsformen werden in Tabelle 2 beispielhaft im Wesentlichen Mischungen aus 2 p,o' oder anderen Isomeren mit 3c

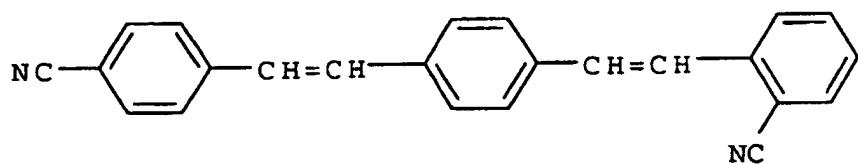
10 **3c**

und mit den folgenden Derivaten von 4 b.1 und 4 b.2 demonstriert:

20 **4 b.1**30 **4 b.2**

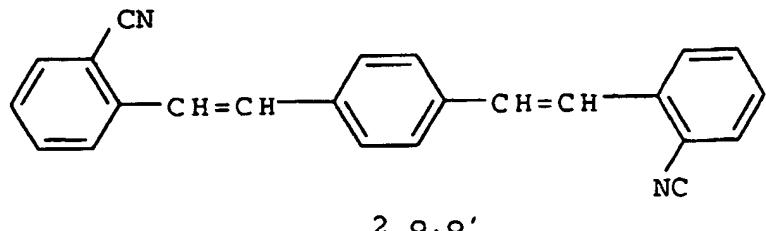
[0007] Die so definierten Aufheller werden nach verschiedenen Methoden appliziert und geben einen guten Weißegrad nach CIE.

[0008] In EP-A 0 023 028 werden Mischungen beansprucht, enthaltend 0,05 bis 0,95 Gewichtsteile eines Gemisches, bestehend aus 20 bis 100 Gew.-% an 2 p,o'

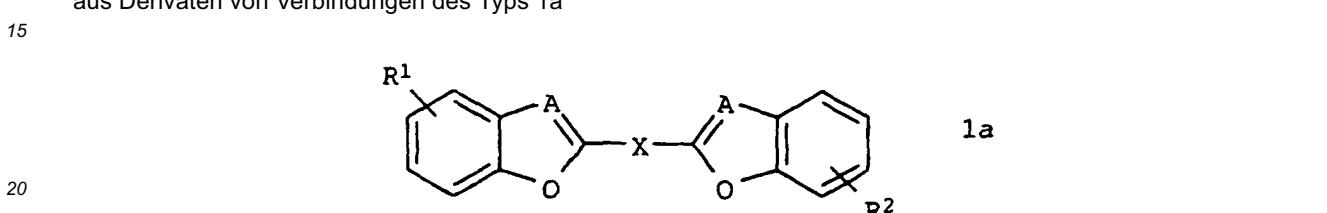
45 **2 p,o'**

und je 0 bis 80 Gew.-% der Verbindungen 2 p,p' und 2 o,o'

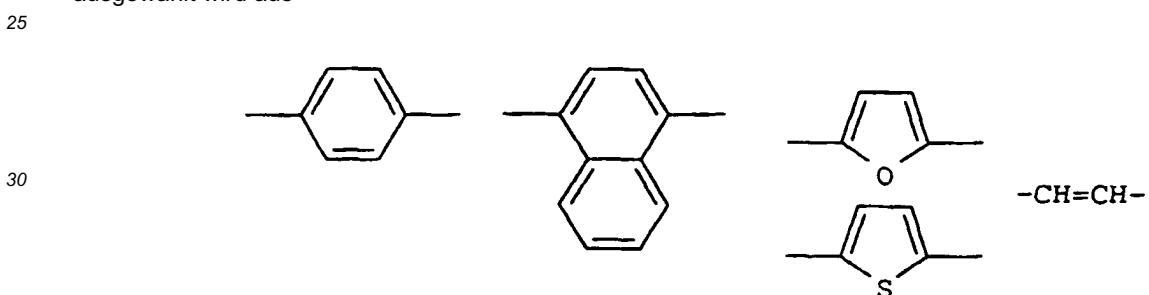
55 **2 p,p'**



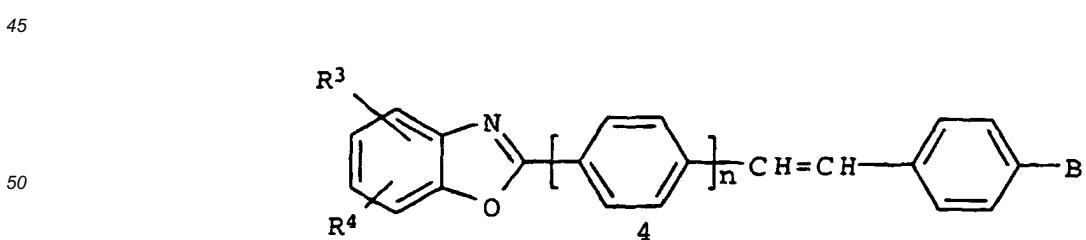
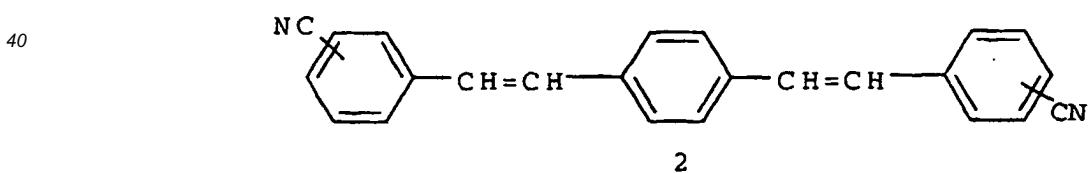
10 sowie 0,05 bis 0,95 Gewichtsteile eines oder mehrerer Derivate der Formeln 1a und 3a bis 6a, als optische Aufheller verwendet werden können, wobei 1a und 3a bis 6a im Wesentlichen analog zu EP-A 0 023 026 definiert sind.
[0009] In DE-A 197 32 109 wird die optische Aufhellung von Polyamid oder Polyurethan gezeigt, wobei Mischungen aus Derivaten von Verbindungen des Typs 1a



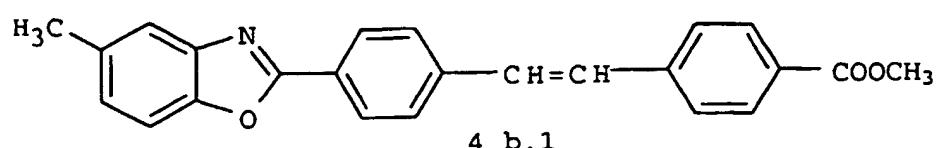
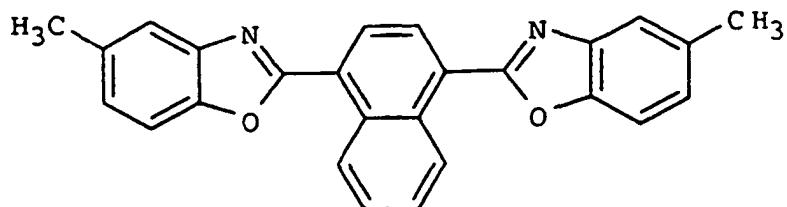
bei denen R^1 und R^2 unabhängig voneinander H oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten, A aus N und CH gewählt wird und X ausgewählt wird aus



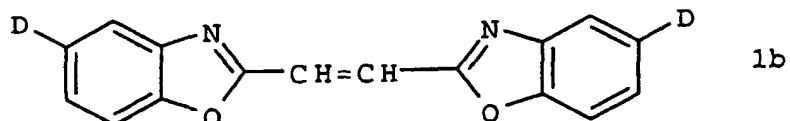
35 weiterhin aus Stilbenyl, Styryl oder Imidazolyl, mit einem oder mehreren Isomeren von 2 oder einem der zahlreichen Derivate von 4



55 oder zahlreichen weiteren Derivaten, beispielsweise mit 5 b (siehe oben). Beispielhaft demonstriert werden unter anderem (Beispiele 19-21) Mischungen von 1 a.1 mit 4 b.1

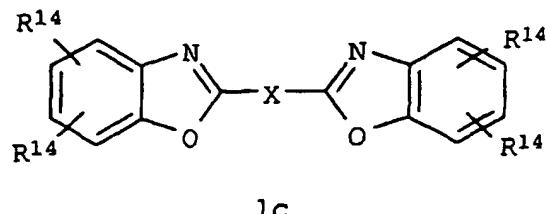


[0010] Die Mischungen zeigen einen synergistischen Effekt, was die Weiße nach CIE betrifft, und gute Lichtechnheit.
 20 [0011] In EP-A 0 321 393 wird die Verwendung von Verbindungen des Typs 1 b,



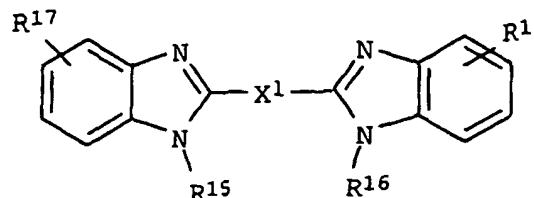
in der D eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, und Verbindungen der Formel 2 in Aufheller-Dispersionen beschrieben.
 Dabei werden die Verbindungen des Typs 1 b bzw. 2 entweder für sich oder als spezielle Gemische, in der zitierten
 30 Schrift als Gemische 1 bis 6 bezeichnet (Seite 6-8) offenbart. Erfindungswesentlich ist in EP-A 0 321 393, dass das
 Gemisch ein Copolymer aus 2-Vinylpyrrolidon mit 3-Vinylpropionsäure enthält (Seite 9, Zeile 18).

[0012] In EP-A 0 682 145 wird die Lichtechnheit von Textilien dadurch verbessert, dass man sie mit Formulierungen
 behandelt, die einen fluoreszierenden UV-Absorber enthalten, der bei einer Wellenlänge von 280 bis 400 nm absorbiert,
 ausgewählt aus 4,4'-bis-Triazinyl-aminostilben-2,2'-disulfonsäuren, 4,4'-Diphenylstilbenen, 4,4'-Distyrylbiphenylen,
 35 4-Phenyl-4'-benzoxazyl-stilbenen, Stilbenylnaphthotriazolen, 4-Styrylstilbenen, Cumarinen, Pyrazolinens, Naphthalimiden,
 Triazinylpyrenen, 2-Styrylbenzoxzaol- oder 2-Styrylnaphthoxazolderivaten, Benzimidazolbenzofuranen, Oxanilidderivaten und bis-Benzoxazol-2-yl- und bis-Benzimidazol-2-yl-Derivaten anwendet, beispielsweise der Formeln 1 c
 oder 1 d (Anspruch 8),



50

55



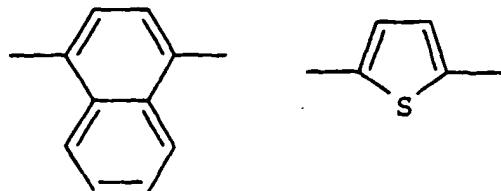
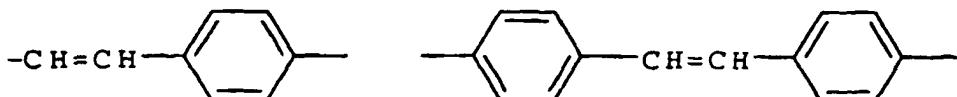
bei denen die Variablen bedeuten:

15 R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder tert.-Butyl oder -C(CH₃)₂-Phenyl oder COO-C₁-C₄-Alkyl

20 R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, C₁-C₄-Alkyl und CH₂-CH₂-OH,

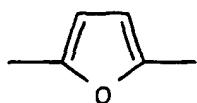
25 die Reste R¹⁷ gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus H und SO₃⁻

20 X ausgewählt wird aus



-CH=CH-

40 und X¹ ausgewählt wird aus



-CH=CH-

50 [0013] Bei der Verbesserung der Lichtechnik spielen jedoch üblicherweise andere Vorgänge eine Rolle als beim optischen Aufhellen von Textilien.

[0014] Ein strahlendes Weiß ist bei verschiedenartigsten Produkten von großer wirtschaftlicher Bedeutung, beispielsweise bei Textilien und bei Kunststoffformkörpern. Die oben demonstrierten zahlreichen Mischungen, insbesondere die in den Beispielen von EP-A 0 023 026 und EP-A 0 023 028 sowie EP-A 0 682 145 demonstrierten Gemische zeigen ein für anspruchsvolle Kunden vielfach noch nicht ausreichend strahlendes Weiß. Auch lassen sich weitere anwendungstechnische Eigenschaften verbessern. Schließlich ist es aus ökonomischen Gründen wünschenswert, wenn die

Aufheller eine bessere Ausgiebigkeit aufweisen, d.h. man erreicht mit weniger Aufheller einen gleich großen oder gar größeren Effekt.

[0015] Es bestand also die Aufgabe,

- 5 - ein Verfahren zum Aufhellen von textilen Materialien bereit zu stellen, das ein besonders strahlendes Weiß bei verbesserter Ausgiebigkeit und ansonsten ebenfalls verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften liefert;
 - Formulierungen für ein Verfahren zum Aufhellen von textilen Materialien bereit zu stellen und
 - Verwendungen für die neuen Formulierungen bereit zu stellen.

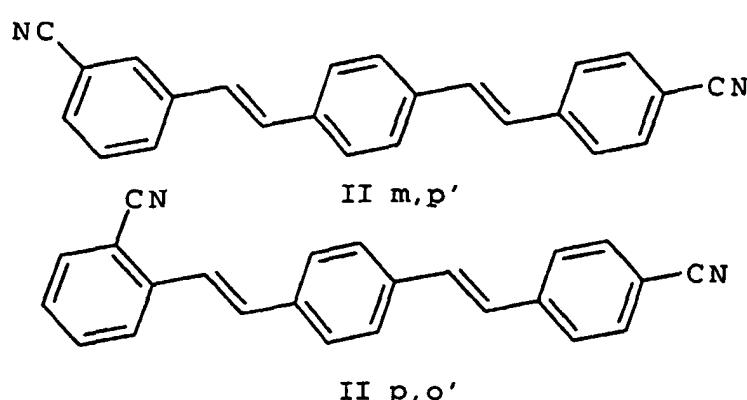
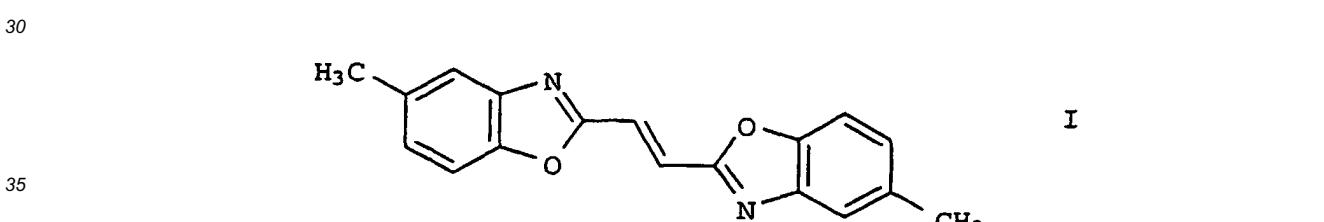
10 [0016] Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0017] Unter textilen Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Fasern, Vorgarn, Garn, Zwirn, Webwaren, Maschenwaren, Vliese, Bekleidungsstücke aus beispielsweise Polyester oder Polyester-Mischungen verstanden. Vorzugsweise bestehen die textilen Materialien aus synthetischen Polyester oder aus Mischungen, enthaltend 45 bis 90 Gew.-% Polyester.

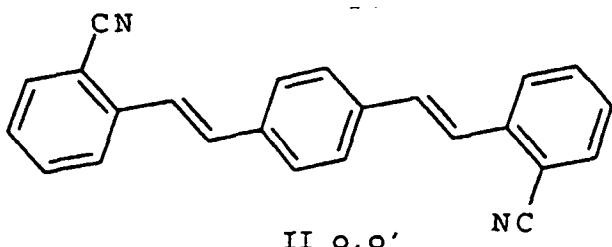
15 [0018] Unter aufhellend wirkenden oder optisch aufhellend wirkenden Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden fluoreszierende Verbindungen verstanden, die im Bereich von 280 bis 400 nm absorbieren und bei höherer Wellenlänge emittieren können. Beispielhaft seien Verbindungen aus der Klasse der Stilbene, Distyrylbenzole, Diphenyldistyryle, Triazinyle, Benzoxazole, Bisbenzoxazole, Bis-benzoxazolylthiophene, Bis-benzoxazolylnaphthaline, Pyrene, Cumarine und Naphthalin-peridicarbonsäureimide genannt. Insbesondere werden unter aufhellend wirkenden bzw. optisch aufhellend wirkenden Verbindungen solche der Formeln I, II und III verstanden. Angaben in Gew.-% beziehen sich im Folgenden auf die Summe der aufhellend wirkenden Verbindungen, wenn nicht ausdrücklich anderes gesagt wird.

20 [0019] Unter wässrigen Flotten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden auch solche Flotten verstanden, die neben Wasser als Hauptbestandteil bis zu 40 Vol.-% eines oder mehrerer weiterer Lösemittel enthalten, beispielsweise Alkohole wie Ethanol. Der pH-Wert der erfindungsgemäß verwendeten Flotten beträgt vorzugsweise von 3 bis 12, bevorzugt 3 bis 8.

25 [0020] Zur Ausführung des eingangs definierten Verfahrens behandelt man textile Materialien mit 20 bis 80, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% der Verbindung der Formel I

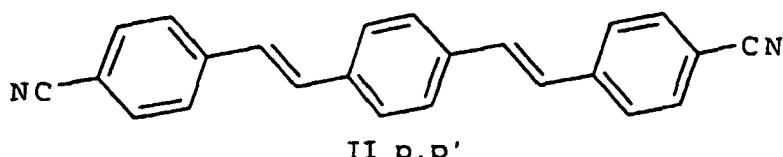


5



10

15

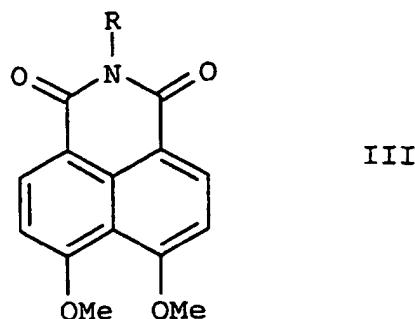


sowie 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III

20

25

30



wobei R ausgewählt ist aus C₄-C₁₀-Alkyl, beispielsweise n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, isoHexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl und n-Decyl; bevorzugt sind n-Butyl und 2-Ethylhexyl.

[0021] Bevorzugt setzt man neben 20 bis 80 Gew.-% der Verbindung I ein:

0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III und jeweils 20 bis 70 Gew.-% mindestens einer der Verbindungen II p,o' oder m,p'.

[0022] Besonders bevorzugt setzt man neben 20 bis 70 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III ein:

20 bis 70 Gew.-% der Verbindung II p,o' und 10 bis 50 Gew.-% der Verbindung m,p'.

[0023] In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man neben 30 bis 50 Gew.-% Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III

45

30 bis 60 Gew.-% der Verbindung II p,o',
10 bis 30 Gew.-% der Verbindung II o,o' und optional
10 bis 50 Gew.-% der Verbindung m,p' ein.

[0024] Die Synthese der Verbindung I erfolgt beispielsweise nach US 2,842,545, US 2,875,089 oder US 3,147,253. Unter I werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch solche Isomerengemische verstanden, die 0,2 bis 40 mol-%, bevorzugt 0,7 bis 20 mol-% cis-Isomer enthalten. Die Bestimmung des Anteils an cis-Isomer erfolgt durch dem Fachmann geläufige spektroskopische oder chromatographische Methoden, s. beispielsweise J. Chromat. 1967, 27 (2), 413-22.

[0025] Die eingesetzten Dicyanostyrylverbindungen II p,o', II m,p', II p,p' bzw. II o,o' werden in Form ihrer trans-Isomeren verwendet. Sie enthalten üblicherweise 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5 mol-% Isomere mit mindestens einer cis-Doppelbindung, wobei der Anteil an cis-Isomeren durch dem Fachmann bekannte spektroskopische Methoden bestimmt wird. Sie sind durch eine doppelte Wittig-Reaktion aus Terephthaldialdehyd und den entsprechenden Cy-

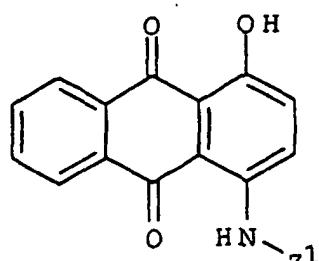
anobenzyl-Phosphoryliden gut zugänglich.

[0026] Bei der Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man vorteilhaft einen oder mehrere blaue oder violette Nuancierfarbstoffe zusetzen. Geeignete Nuancierfarbstoffe stammen in der Regel aus der Klasse der Dispersionsfarbstoffe und Küpenfarbstoffe. Dies sind gebräuchliche Bezeichnungen. Im Colour-Index sind solche Farbstoffe z.B. unter der Bezeichnung Disperse Blue oder Disperse Violet oder Vat Blue oder Vat Violet aufgeführt.

[0027] Besonders geeignet sind blaue Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone, Azofarbstoffe oder Methinfarbstoffe.

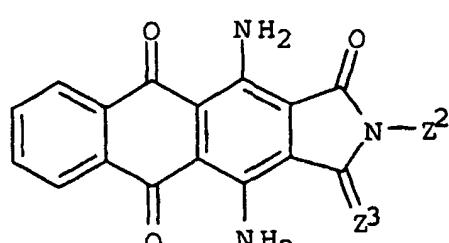
[0028] Farbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone gehorchen z.B. den Formeln A 1 bis A 4

10



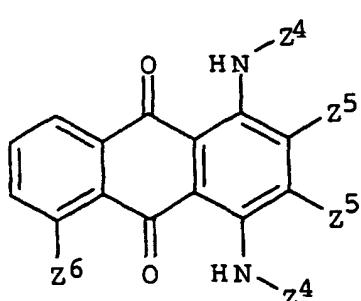
A 1

15



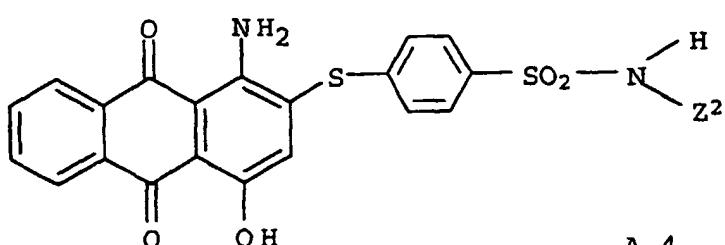
A 2

30



A 3

35



A 4

55

worin

Z¹ C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist und durch C₁-C₄-

Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiert sein kann oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl,

- 5 Z² C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist und durch Hydroxy, Phenyl oder C₁-C₈-Alkoxy carbonyl substituiert sein kann,
- 10 Z³ Sauerstoff oder N-H,
- 10 Z⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Cyano substituiert sein kann, oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl,
- 15 Z⁵ Wasserstoff oder Halogen oder CN,
- 15 Z⁶ Wasserstoff oder Nitro und
- 20 Z⁷ C₂-C₆-Alkylen oder Phenylene bedeuten.

[0029] Bei den obengenannten Farbstoffen handelt es sich im allgemeinen um bekannte Farbstoffe. Farbstoffe der Formel A2 sind z.B. in der US-A 2,628,963, US-A 3,835,154, DE-A 12 66 425 oder DE-A 20 16 794 beschrieben. Farbstoffe, die der Formel A1, A3 und A4 gehorchen, sind z.B. aus K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Band 3, Seiten 391 bis 423, 1970, bekannt.

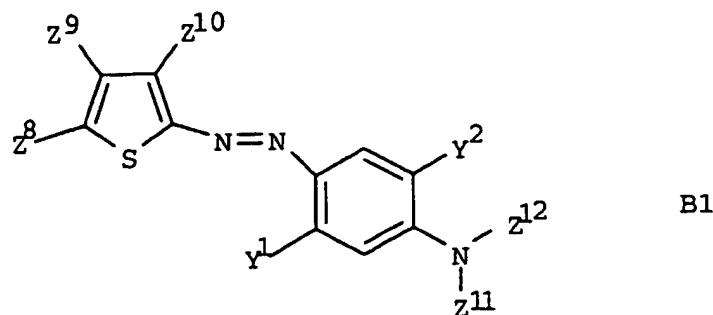
[0030] Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere Monoazofarbstoffe mit einer Diazokomponente aus der Anilin- oder heterocyclischen Reihe und einer Kupplungskomponente aus der Anilin- oder heterocyclischen Reihe.

[0031] Geeignete Heterocyclen, von denen sich die Diazokomponenten ableiten, stammen z.B. aus der Klasse der Aminothiophene, Aminothiazole, Aminoisothiazole, Aminothiadiazole oder Aminobenzisothiazole.

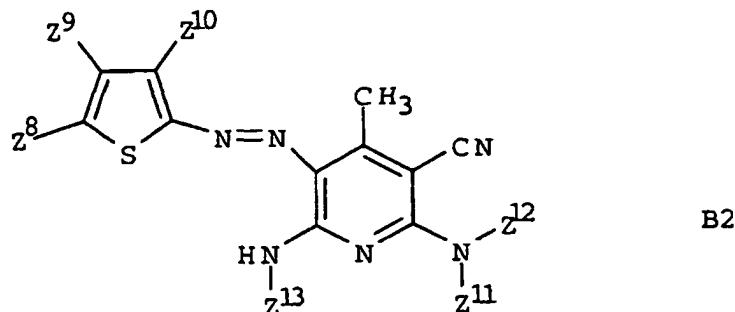
[0032] Geeignete Heterocyclen, von denen sich die Kupplungskomponenten ableiten, stammen z.B. aus der Klasse der Thiazole oder Diaminopyridine.

[0033] Insbesondere entsprechen solche Azofarbstoffe einer der Formeln B 1 bis B 7

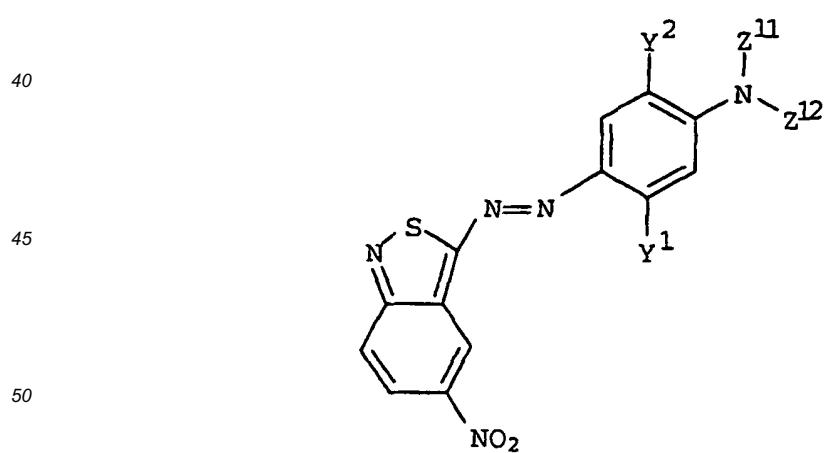
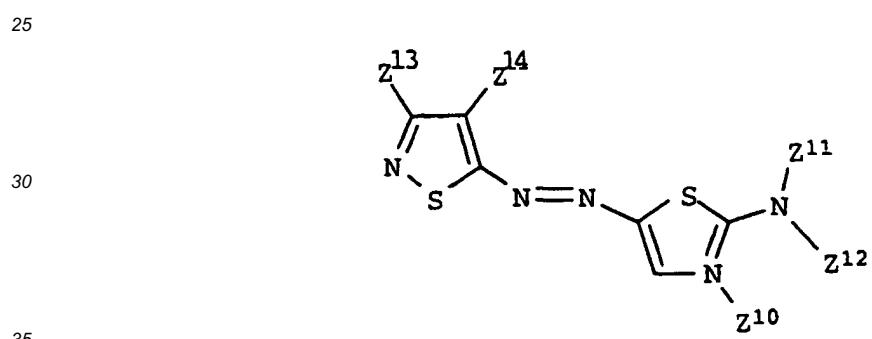
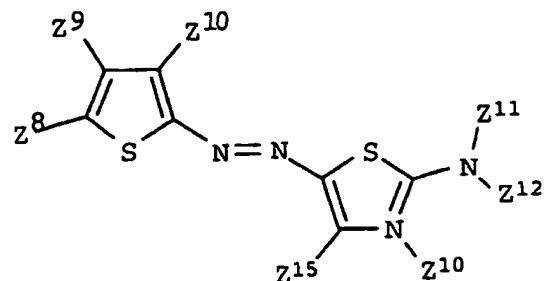
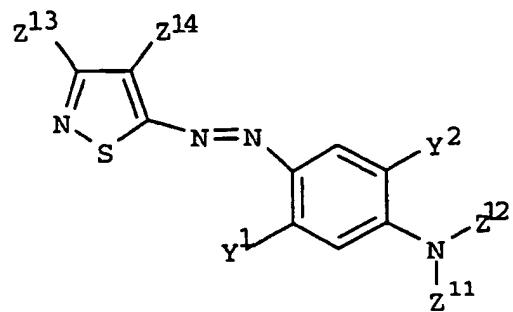
30

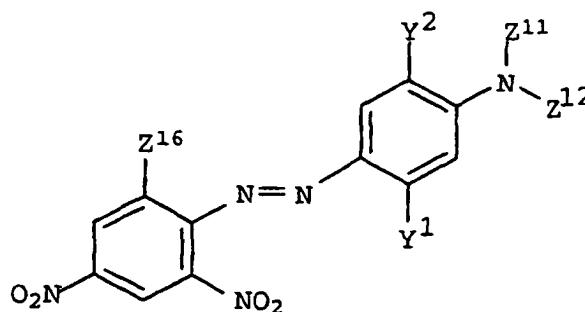


45



55





B7

worin

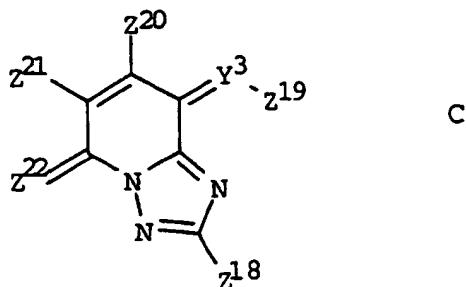
15 Z^8 Formyl, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy carbonyl oder Phenylsulfonyl,20 Z^9 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_8 -Alkoxy, Phenoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Phenylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Methyl oder gegebenenfalls durch Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Methyl substituiertes Phenyl substituiert,25 Z^{10} Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy carbonyl, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Carbamoyl oder C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl,30 Z^{11} und Z^{12} unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_8 -Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und durch Hydroxy, Cyano, Chlor, Phenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy carbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy carbonyloxy oder C_1 - C_6 -Mono- oder Dialkylaminocarbonyloxy substituiert sein kann, oder C_3 - C_4 -Alkenyl oder Z^{11} , aber nicht Z^{12} auch Wasserstoff,35 Y^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Brom oder einen Rest der Formel $-NH-CO-R^{11}$, wobei R^{11} für C_1 - C_4 -Alkyl, das durch C_1 - C_4 -Alkoxy, Cyano, Hydroxy, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkanoyloxy substituiert sein kann, oder C_2 - C_3 -Alkenyl steht,40 Y^2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy45 Z^{13} gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Benzyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, Pyrid-2-yl oder Pyrid-3-yl,50 Z^{14} Cyano, Chlor oder Brom,55 Z^{15} gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxy oder Acetylamino substituiertes Thienyl oder Pyridyl und46 Z^{16} Cyano, Chlor oder Brom bedeuten.

[0034] Die obengenannten Azofarbstoffe sind an sich bekannt. Farbstoffe der Formel B1 und B2 sind z.B. in der US 5,283,326 oder US 5,145,952 beschrieben. Aus der EP-A 0 087 616, EP-A 0 087 677, EP-A 0 121 875, EP-A 0 151 287 sowie der US 4,960,873 sind Farbstoffe der Formel B3 bekannt. Aus der US 5,216,139 sind Farbstoffe der Formel B4 bekannt. Die US 5,132,412 beschreibt Farbstoffe vom Typ der Formel B5. Farbstoffe der Formeln B6 und B7 sind z.B. in der US 3,981,883, DE-A 31 12 427, EP-A 0 064 221 oder in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Band 3, Seiten 444 bis 447, beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

[0035] Geeignete Methinfarbstoffe gehorchen z.B. der Formel C

5

10



Y³ Stickstoff oder CH,

15 Z¹⁸ C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hydroxy,

Z¹⁹ einen 5-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Rest,

20 Z²⁰ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxy carbonyl,

Z²¹ Sauerstoff oder einen Rest der Formel C(CN)₂, C(CN)COOZ²³ oder C(COOZ²³)₂, wobei Z²³ jeweils für C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, steht,

25 Z²² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

[0036] Wenn in Formel C substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, C₁-C₈-Alkanoyloxy, C₁-C₈-Alkylamino-carbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyloxy, wobei die Alkylkette der beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Halogen, Hydroxy oder Cyano in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

[0037] Wenn in Formel C Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind, sofern nicht anders vermerkt, solche Alkylreste bevorzugt, die durch 1 bis 4 Sauerstoffatome, insbesondere 1 bis 2 Sauerstoffatome, in Etherfunktion unterbrochen sind.

[0038] Wenn in Formel C substituierte Phenyl- oder Pyridylreste auftreten, so kommen als Substituenten, z.B. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, oder Carboxyl in Betracht. Die Phenyl- oder Pyridylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

[0039] Reste Z¹⁹ können sich z.B. von Komponenten aus Pyrrol-, Thiazol-, Thiophen- oder Indolreihe ableiten.

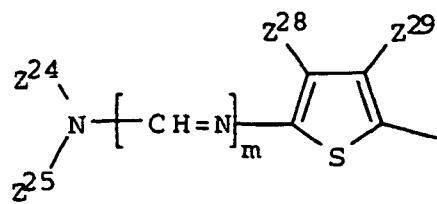
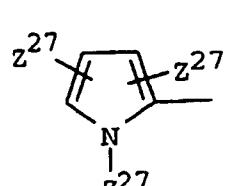
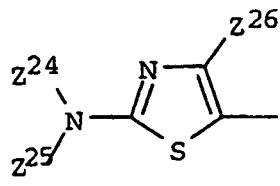
40

Wichtige Reste Z¹⁹ sind z.B. solche der Formeln C 1 bis C 4

[0040]

45

50

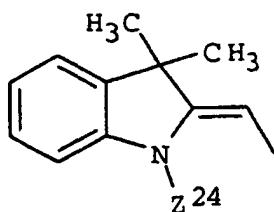


55

C 1

C 2

5



10

C 4

worin

15 m 0 oder 1,

Z²⁴ und Z²⁵ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome aufweisen kann, bedeuten,

Z²⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₈-Monoalkylamino,

Z²⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkylphenyl substituiertes C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkanoylamino, C₁-C₈-Alkylsulfonylamino oder C₁-C₈-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino,

Z²⁸ Cyano, Carbamoyl, C₁-C₈-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₁-C₈-Alkoxy carbonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

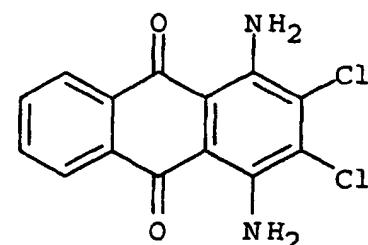
35 Z²⁹ Halogen, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Thienyl bedeuten.

[0041] Solche Methinfarbstoffe sind z.B. in der älteren deutschen Patentanmeldung DE-A 44 03 083 beschrieben.

[0042] Von besonderer Bedeutung ist eine Verfahrensweise, in der man die Behandlung der Polyester oder Polyes-40 termischungen in Gegenwart eines oder mehrerer blauer oder violetter Nuancierfarbstoffe aus der Klasse der Anthra- chinone, insbesondere solchen der Formel A, vornimmt.

[0043] Technisch besonders gut durchführbar ist die Durchführung des Verfahrens in Gegenwart des Farbstoffs der Formel A 3.1

45



A 3.1

50

55 der auch unter dem Namen C.I. Disperse Violet 28 (61102) bekannt ist.

[0044] Bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden textilen Materials wendet man erfindungsgemäß 0,005 bis 0,07, vorzugsweise 0,02 bis 0,05 Gew.-% aufhellende Verbindungen, an und erreicht den gleichen oder sogar einen besseren Weißeffekt als bei den aus dem Stand der Technik bekannten optisch aufhellend wirkenden Stoffen.

[0045] Bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden textilen Materials wendet man in der Regel 0,00005 bis 0,02 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,002 Gew.-%, blauen oder violetten Nuancierfarbstoff an. Man kann aber auch ohne Verwendung eines Nuancierfarbstoffs arbeiten.

[0046] Die Aufhellung der textilen Materialien erfolgt in der Regel nach dem Auszieh- oder Thermosolverfahren.

[0047] Im Ausziehverfahren arbeitet man in wässriger Flotte meist bei Temperaturen von 90 bis 135, üblicherweise um 130°C. Im Falle des Applizierens über 100°C muss in einem Autoklaven, einem Hochdruckapparat oder einer Hochdruckmaschine gearbeitet werden. Das Thermosol-Verfahren wird bei atmosphärischem Druck angewendet.

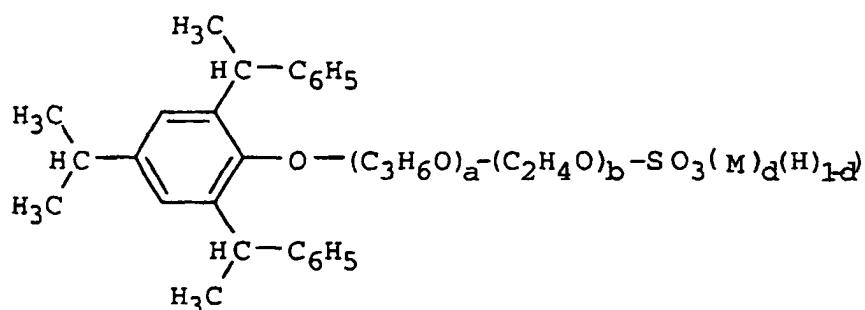
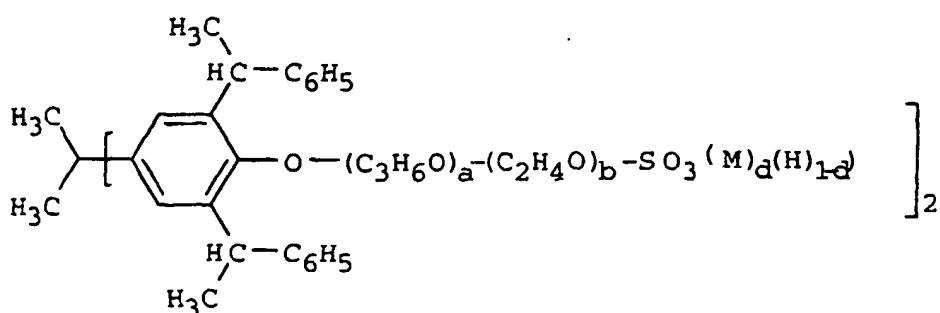
[0048] Beim Ausziehverfahren wird in der Regel das aufzuhellende textile Material bei einer Temperatur von 10 bis 35°C in eine wässrige Flotte gebracht, das die optisch aufhellend wirkenden Verbindungen, gegebenenfalls einen blauen oder violetten Nuancierfarbstoff oder eine Mischung derselben und gegebenenfalls Zuschlagstoff, z.B. Dispergiermittel, Carbonsäuren oder Alkalispender, enthält und dessen pH-Wert meist 3 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, beträgt. Das Flottenverhältnis (Gewichtsverhältnis textiles Material : Flotte) beträgt dabei 1:3 bis 1:40, vorzugsweise 1:5 bis 1:20. Das Bad wird dann innerhalb von 15 bis 30 Minuten auf eine Temperatur von 90 bis 130°C, vorzugsweise 95 bis 100°C, erhitzt und 15 bis 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird das aufgehelle textile Material gespült und getrocknet.

[0049] Beim Thermosol-Verfahren wird üblicherweise das aufzuhellende textile Material mit einer wässrigen Flotte, die den optischen aufhellenden Substanzen, gegebenenfalls einen blauen oder violetten Nuancierfarbstoff oder Mischungen derselben und gegebenenfalls Zuschlagstoff (s.o.) enthält, foulardierte. Die Flottenaufnahme beträgt im Allgemeinen 50 bis 100%. Danach wird das textile Material getrocknet und bei einer Temperatur von 150 bis 200°C für 5 bis 60 Sekunden fixiert.

[0050] Als Dispergiermittel verwendet man bevorzugt solche Dispergiermittel, die farblos sind und bei Temperaturen bis mindestens 210°C gegen Vergilbung stabil sind.

[0051] Besonders geeignete Dispergiermittel sind z.B. anionische oder nichtionische, insbesondere solche aus der Klasse der Ethylenoxidaddukte mit Fettalkoholen, höheren Fettsäuren oder Alkylphenolen oder Ethylenamin-Ethylenoxid-Propylenoxidaddukte.

[0052] Besonders bevorzugte Dispergiermittel sind Alkoxylierungsprodukte, die basierend auf aliphatischen oder alkylaromatischen Hydroxy-, Amin- und Aminohydroxyverbindungen unter den Markennamen Syperonic® und Ukanil®, Dehypón®, Neopol®-Ethoxylate, Emulan®, Lutensol®, Plurafac® und Pluronic® oder Elfapur® kommerziell erhältlich sind, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind oxalkylierte Phenole. Ganz besonders bevorzugte Dispergiermittel sind oxalkylierte Phenole der allgemeinen Formeln IV und V



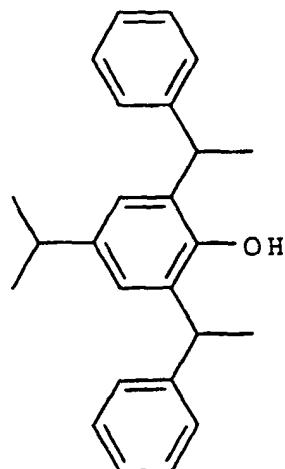
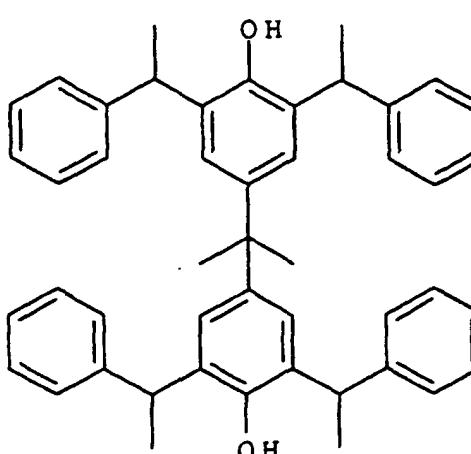
oder deren Mischungen, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

a und b sind ganze Zahlen, dabei

- 5 a liegt im Bereich von 0 bis 180, bevorzugt von 0 bis 125
 b liegt im Bereich von 20 bis 180, insbesondere von 35 bis 125, wobei $b \geq a$ ist;
 M ist ein Alkalimetall, bevorzugt Na oder K und besonders bevorzugt Na;
 10 d ist 0 oder 1.

[0053] Die Herstellung der Verbindungen IV und V ist bekannt und erfolgt vorteilhaft durch Umsetzung der Phenole VI bzw. VII

15



35 VI

VII

mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit Ethylenoxid oder durch Umsetzen von VI bzw. VII mit Ethylenoxid. Anschließend kann man die Addukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäurehalbester umsetzen und die erhaltenen Halbester mit alkalisch wirkenden Mitteln neutralisieren.

40 [0054] Die Phenole der Formel VI bzw. VII können durch Umsetzen von Bisphenol A (2,2-(p,p'-Bishydroxydiphenyl)propan) oder Phenol mit 4 bzw. 2 mol Styrol in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten werden. Dabei werden die Phenole VI bzw. VII nach bekannten Verfahren zuerst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch wirkenden Katalysatoren, beispielsweise mit NaOCH_3 oder mit SbCl_5 , zu den entsprechenden Oxalkylierungsprodukten IV bzw. V mit $d = 0$ umgesetzt. Die Oxalkylierung kann z.B. nach dem in der US 2,979,528 beschriebenen Verfahren erfolgen.

45 [0055] Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid hergestellt, wobei die Menge an Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid so gewählt wird, dass alle freien Hydroxylgruppen oder nur ein gewisser Prozentsatz sulfatiert wird. Im letzteren Falle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel IV bzw. V, die freie und sulfatierte Hydroxylgruppen enthalten. Zur Verwendung als Tenside werden die bei der Umsetzung erhaltenen Halbester der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als letztere verwendet man zweckmäßigerverweise wässriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wässrigen Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form verwendet werden.

55 [0056] Bevorzugt sind Dispergiermittel IV bzw. V, bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 25 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Besonders bevorzugt sind Dispergiermittel IV bzw. V, bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

[0057] Verbindungen der Formel IV und V sind bekannt, und zahlreiche Vertreter z.B. in der US 4,218,218 beschrieben.

[0058] Weitere optional zuzugebende Zuschlagstoffe sind beispielsweise die üblicherweise in der Textilindustrie verwendeten Biozide oder Wasserrückhaltemittel. Weitere optional zuzugebende Zuschlagstoffe sind die in EP-A 0 321 393 beschriebenen Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon mit 3-Vinylpropionsäure.

[0059] In einer bevorzugten Verfahrensweise verwendet man eine Formulierung, enthaltend neben Wasser, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, der oben näher bezeichneten Mischung aus Aufheller und Nuancierfarbstoff, 3 bis 12 Gew.-% anionisches oder nichtionisches Dispergiermittel, 1 bis 15 Gew.-% Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Mischungen derselben, und 1 bis 25 Gew.-% weiterer Zuschlagstoffe (z.B. Wasserrückhaltemittel oder Biozide).

[0060] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, textile Materialien sowohl im Auszieh- als auch im Thermosol-Verfahren mit hervorragenden Weißeffekten aufzuhellen. Die aufgehellten Materialien zeigen hervorragende Gebrauchseigenschaften.

[0061] Zur Herstellung der oben beschriebenen wässrigen Flotte kann man die einzelnen vordispersierten optisch aufhellend wirkenden Substanzen sowie den oder die gegebenenfalls eingesetzten Nuancierfarbstoffe, Dispergiermittel und/oder sonstige Zuschlagsstoffe separat dosieren.

[0062] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden jedoch optisch aufhellend wirkende Verbindungen und gegebenenfalls einen oder mehrere der vorstehend beschriebenen Nuancierfarbstoffe, Dispergiermittel und sonstige Zuschlagstoffe bevorzugt als Formulierung zur Anwendung gebracht. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formulierungen, enthaltend

20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aller aufhellend wirkenden Verbindungen, der Verbindung I,

20 bis 80 Gew.-% mindestens einer Verbindung II,

0 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel III sowie jeweils optional

einen oder mehrere blaue oder violette Nuancierfarbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone, Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Violanthrone oder Indanthrone,

ein oder mehrere Dispergiermittel, Wasser und weitere Zuschlagstoffe.

[0063] Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten in der Regel Wasser und, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%, der oben näher bezeichneten Mischungen aus aufhellend wirkenden Verbindungen, gegebenenfalls 0,001 bis 0,1 Gew.-% Nuancierfarbstoff, gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.-% Dispergiermittel sowie 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 52 Gew.-%, an Zuschlagstoffen.

[0064] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zur Aufhellung von textilen Materialien, insbesondere Polyester oder Polyestertermischungen.

[0065] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

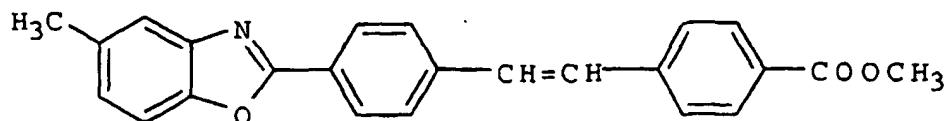
Allgemeine Vorschriften

[0066] Die Isomerenverteilung war wie folgt: I trans-cis, 95:5 mol-%; II p,o', II mp', II o,o', jeweils über 95 mol-% trans, bestimmt jeweils durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

1. Hochtemperatur-Ausziehverfahren

[0067] In einen Autoklaven wurden 10 kg Polyester gewebe bei 25°C in 100 Liter eines Färbebads eingebracht, das die in Tabelle 1 angegebene Gesamtkonzentration an aufhellend wirkenden Verbindungen enthielt, die einzeln in Wasser dispergiert ("gefinisht") und dann zugegeben worden waren. Das Bad wurde dann innerhalb von 30 Minuten auf 130°C erhitzt und noch 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Gewebe aus dem Bad genommen, gespült und getrocknet. Zur Analyse wurde die optischen Weißgrade nach CIE bestimmt.

[0068] Für die Vergleichsversuche wurde jeweils eine Mischung aus 50 Gew.-% II o,p' und 50 Gew.-% 4 b.1



4 b.1

10 aus EP 0 023 026, Tabelle 2, verwendet.

Tabelle 1

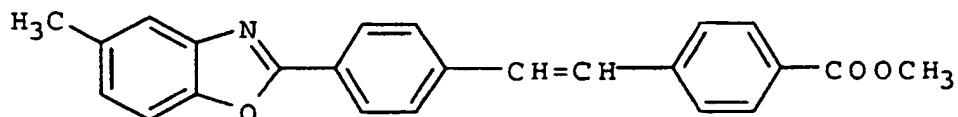
Aufhellung von Polyestergewebe mit verschiedenen Gemischen optisch aufhellend wirkender Verbindungen nach dem Auszieh-Verfahren						
Nr.	Aufhellend wirkende Verbindungen [Gew.-%]				Gesamt-konzentration in der Flotte	Weißegrad nach CIE
	I	II p,o'	II m,p'	4 b.I		
1.1	45	55	-	-	0,02	147
1.2	45	55	-	-	0,03	155
1.3	45	55	-	-	0,057	166
1.4	45	55	-	-	0,077	167
1.5	45	55	-	-	0,095	167
1.6	40	40	20	-	0,02	150
1.7	40	40	20	-	0,03	158
1.8	40	40	20	-	0,057	164
1.9	40	40	20	-	0,077	169
1.10	40	40	20	-	0,095	169
V 1.11	-	50	-	50	0,02	145
V 1.12	-	50	-	50	0,03	153
V 1.13	-	50	-	50	0,057	163
V 1.14	-	50	-	50	0,077	163
V 1.15	-	50	-	50	0,095	163

45 [0069] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird jeweils mit einer geringeren Menge an aufhellend wirkenden Verbindungen ein stärkerer Effekt erreicht als nach den literaturbekannten Verfahren. Auch lässt sich das Maximum an aufhellendem Effekt nach der erfindungsgemäßen Verfahren bei geringeren Konzentrationen an optisch aufhellen- den Substanzen erreichen.

2. Thermosol-Verfahren

50 [0070] Für die erfindungsgemäßen Beispiele 2.1 bis 2.8 foulardierte man bei Raumtemperatur Polyestergewebe mit einer wässrigen Flotte, enthaltend insgesamt 0,8 g/l optisch aufhellend wirkende Verbindungen der unten angegebenen Zusammensetzung. Der pH wurde mit Essigsäure auf 5,5 eingestellt. Die Flottenaufnahme betrug 60 %. Anschließend wurde das Gewebe 20 s bei 110°C getrocknet und danach bei der in Tabelle 2 gezeigten Temperatur für 30 Sekunden fixiert.

55 [0071] Die Vergleichsversuche V 2.9 bis V 2.12 wurden analog durchgeführt, jedoch wurde 0,8 g/l Flotte eine Mi- schung von 50 Gew.-% II o,p' und 50 Gew.-%



4 b.1

10 aus EP 0 023 026, Tabelle 2, eingesetzt.

[0072] Die Vergleichsversuche V 2.13 bis V 2.16 wurden analog zu den erfindungsgemäßen Beispielen durchgeführt, jedoch wurden 1,5 g/l einer Mischung aus 70 Gew.-% II o,p' und 30 Gew.-% II o,o' eingesetzt.

Tabelle 2

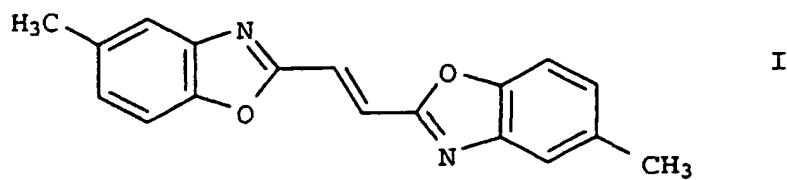
15 Aufhellung von Polyestergewebe mit verschiedenen Gemischen optisch aufhellend wirkender Verbindungen nach dem Thermosol-Verfahren; Fixierung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Nr.	Aufhellend wirkende Verbindungen [Gew.-%]					Fixier-temperatur [°C]	Weißegrad nach CIE
	I	II p,o'	II m,p'	II o,o'	4 b.1		
2.1	45	55	-	-	-	140	133
2.2	45	55	-	-	-	150	139
2.3	45	55	-	-	-	160	142
2.4	45	55	-	-	-	170	144
2.5	40	40	20	-	-	140	135
2.6	40	40	20	-	-	150	139
2.7	40	40	20	-	-	160	142
2.8	40	40	20	-	-	170	143
V 2.9	-	50	-	-	50	140	128
V 2.10	-	50	-	-	50	150	132
V 2.11	-	50	-	-	50	160	136
V 2.12	-	50	-	-	50	170	137
V 2.13	-	70	-	30	-	140	130
V 2.14	-	70	-	30	-	150	135
V 2.15	-	70	-	30	-	160	136
V 2.16	-	70	-	30	-	170	140

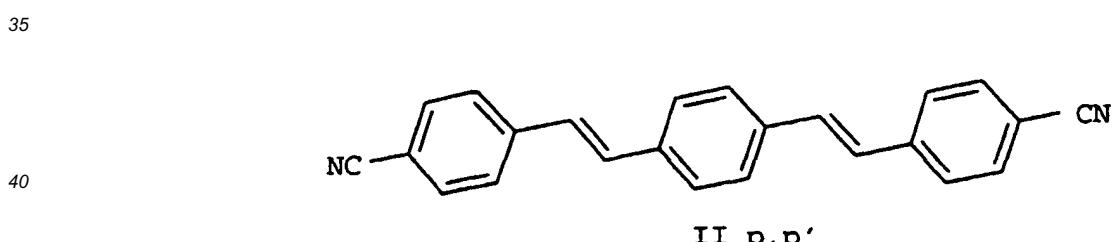
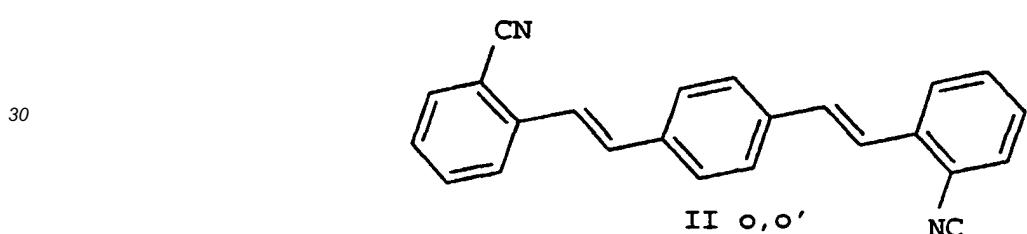
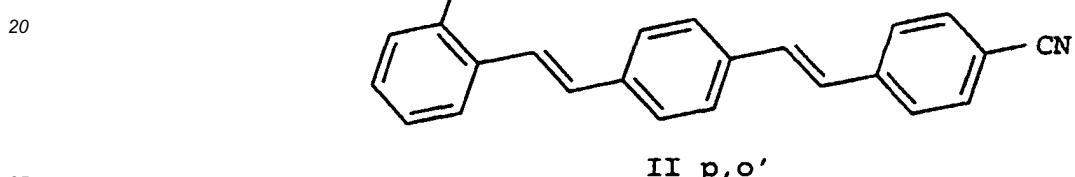
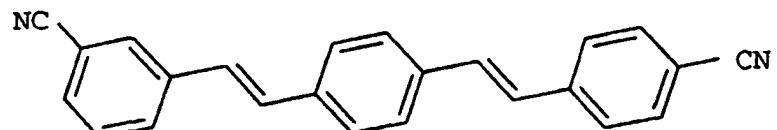
[0073] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde mit geringerer bzw. gleicher Einsatzmenge optisch aufhellend wirkenden Verbindungen bei jeweils gleicher Fixiertemperatur ein stärkerer Effekt erreicht.

50 Patentansprüche

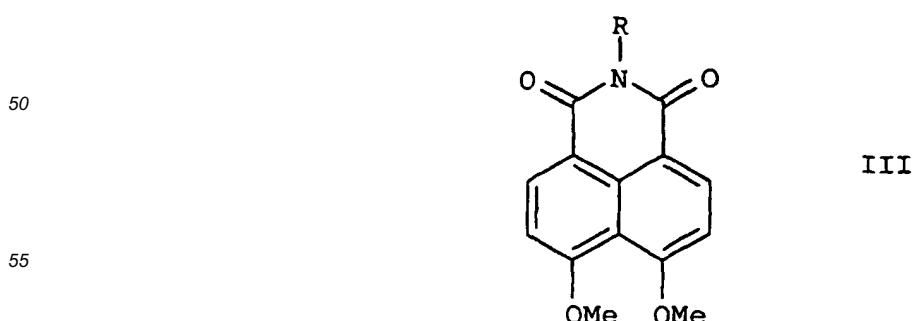
1. Verfahren zum Aufhellen von textilen Materialien durch Behandlung mit optischen Aufhellern in wässriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, dass man 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aller aufhellend wirkenden Verbindungen, der Verbindung I



10 wobei bis zu 40 mol-% von I als cis-Isomer vorliegen können, sowie 80 bis 20 Gew.-% mindestens einer Verbindung II, ausgewählt aus



45 sowie 0 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel III

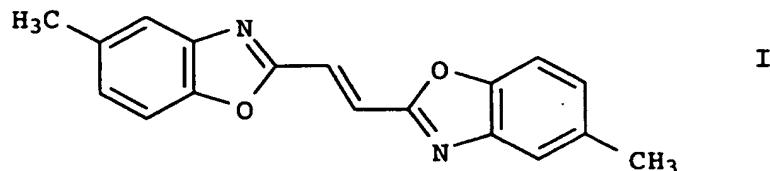


in der R ausgewählt wird aus C₄-C₁₀-Alkyl, einsetzt, wobei man die Behandlung optional in Gegenwart eines oder mehrerer blauer oder violetter Nuancierfarbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone, Azofarbstoffe oder Methinfarbstoffe vornimmt.

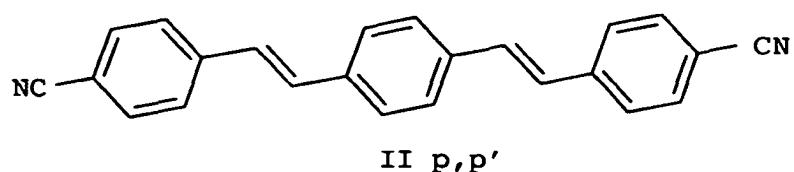
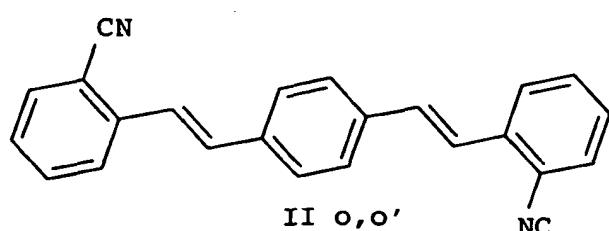
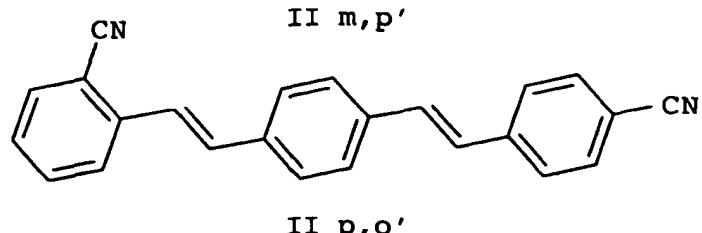
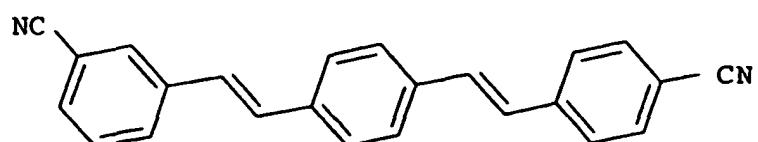
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man neben 20 bis 80 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III 20 bis 70 Gew.-% der Verbindung II p,o' einsetzt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man neben 20 bis 80 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III 20 bis 70 Gew.-% der Verbindung II m,p' einsetzt.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man neben 20 bis 70 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III 20 bis 70 Gew.-% der Verbindung II p,o' und 10 bis 50 Gew.-% der Verbindung II m,p' einsetzt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man neben 30 bis 60 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III
- 25 30 bis 60 Gew.-% der Verbindung II p,o' und
10 bis 30 Gew.-% der Verbindung II o,o' einsetzt.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man neben 20 bis 50 Gew.-% der Verbindung I und 0 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III
- 30 20 bis 60 Gew.-% der Verbindung II p,o',
10 bis 50 Gew.-% der Verbindung II m,p' und
10 bis 30 Gew.-% der Verbindung II o,o' einsetzt.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** R in Verbindung III 2-Ethylhexyl bedeutet.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zusätzlich 0,5 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller aufhellend wirkenden Verbindungen, eines oder mehrerer Dispergiermittel einsetzt.
- 45 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem textilen Material um Polyester handelt.
- 50 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem textilen Material um Mischungen mit 45 bis 90 Gew.-% Polyester handelt.
- 40 11. Formulierungen, enthaltend
- 45 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aller aufhellend wirkenden Verbindungen, der Verbindung I, 20 bis 70 Gew.-% mindestens einer Verbindung II, 0 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel III sowie jeweils optional
- 50 einen oder mehrere blaue oder violette Nuancierfarbstoffe aus der Klasse der Anthrachinone, Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Violanthrone oder Indanthrone, ein oder mehrere Dispergiermittel, Wasser und weitere Zuschlagstoffe.
- 55 12. Verwendung von Formulierungen nach Anspruch 11 zum Aufhellen von textilen Materialien.

Claims

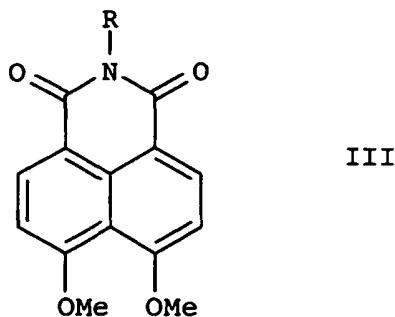
1. A process for brightening textile materials by treatment with optical brighteners in an aqueous liquor, which comprises using from 20 to 80% by weight, each percentage being based on the sum total of all brightening compounds, of the compound I



15 of which up to 40 mol% can be present as cis isomer, and also from 80 to 20% by weight of at least one compound II selected from



50 and also from 0 to 30% by weight of at least one compound of the general formula III



where R is selected from C₄-C₁₀-alkyl,
 in the optional presence of one or more blue or violet shading dyes from the class of the anthraquinones, azo dyes or methine dyes.

2. A process as claimed in claim 1, wherein from 20 to 70% by weight of the compound II p,o' is used as well as from 20 to 80% by weight of the compound I and from 0 to 30% by weight of a compound of the general formula III.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein from 20 to 70% by weight of the compound II m,p' is used as well as from 20 to 80% by weight of the compound I and from 0 to 30% by weight of a compound of the general formula III.
4. A process as claimed in claim 1, wherein from 20 to 70% by weight of the compound II p,o' and from 10 to 50% by weight of the compound II m,p' are used as well as from 20 to 70% by weight of the compound I and from 0 to 30% by weight of a compound of the general formula III.
5. A process as claimed in claim 1, wherein from 30 to 60% by weight of the compound II p,o' and from 10 to 30% by weight of the compound II o,o' are used as well as from 30 to 60% by weight of the compound I and from 0 to 30% by weight of a compound of the general formula III.
6. A process as claimed in claim 1, wherein from 20 to 60% by weight of the compound II p,o', from 10 to 50% by weight of the compound II m,p' and from 10 to 30% by weight of the compound II o,o' are used as well as from 20 to 50% by weight of the compound I and from 0 to 30% by weight of a compound of the general formula III.
7. A process as claimed in any preceding claim, wherein R is 2-ethylhexyl in the compound III.
8. A process as claimed in any preceding claim, wherein from 0.5 to 200% by weight, based on the sum total of all brightening compounds, is additionally used of one or more dispersants.
9. A process as claimed in any preceding claim, wherein the textile material is polyester.
10. A process as claimed in any preceding claim, wherein the textile material is a blend containing from 45 to 90% by weight of polyester.

11. Formulations comprising

from 20 to 80% by weight, each percentage being based on the sum total of all brightening compounds, of the compound I,

from 20 to 70% by weight of at least one compound II, from 0 to 30% by weight of at least one compound of the formula III

and also in each case optionally

one or more blue or violet shading dyes from the class of the anthraquinones, azo dyes, methine dyes, violanthrones or indanthrones,

one or more dispersants, water and further additives.

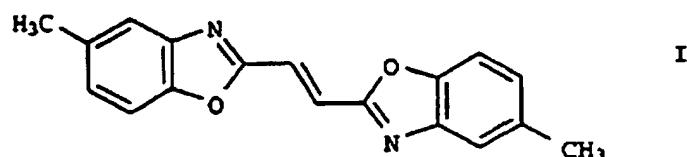
12. The use of formulations as claimed in claim 11 for brightening textile materials.

5

Revendications

1. Procédé d'azurage de matériaux textiles par traitement avec des agents d'azurage optiques dans un bain aqueux, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre 20 à 80% en poids, respectivement par rapport à la somme de tous les 10 composés à action d'azurage, du composé I

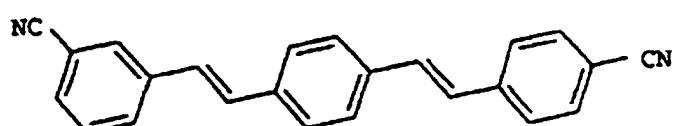
15



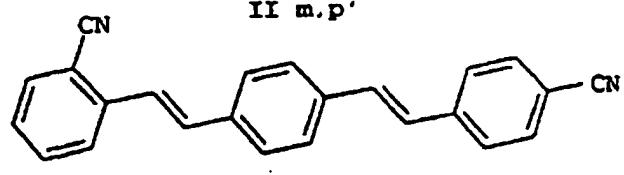
20

jusqu'à 40% molaires de I pouvant se présenter sous la forme d'isomère cis, ainsi que 80 à 20% en poids d'au moins un composé II, choisi parmi

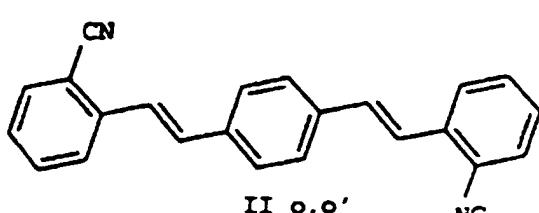
25



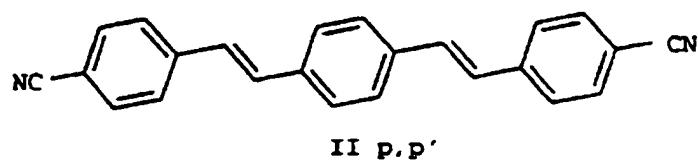
30



35

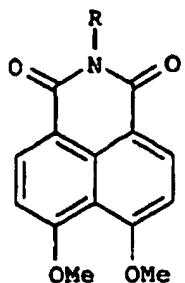


45



55

ainsi que 0 à 30% en poids d'au moins un composé de la formule générale III



III

15 dans laquelle R est choisi parmi de l'alkyle en C₄-C₁₀,
le traitement étant éventuellement effectué en présence d'un ou de plusieurs colorants de nuançage bleus ou
violets de la classe des anthraquinones, des colorants azoïques ou des colorants à méthine.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que**, outre 20 à 80% en poids du composé I et 0 à 30% en
poids d'un composé de la formule générale III, on met en oeuvre 20 à 70% en poids du composé II p,o'.

20 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, outre 20 à 80% en poids du composé I et 0 à
30% en poids d'un composé de la formule générale III, on met en oeuvre 20 à 70% en poids du composé II m,p'.

25 4. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que**, outre 20 à 70% en poids du composé I et 0 à 30% en
poids d'un composé de la formule générale III, on met en oeuvre 20 à 70% en poids du composé II p,o' et 10 à
50% en poids du composé II m,p'.

30 5. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que**, outre 30 à 60% en poids du composé I et 0 à 30% en
poids d'un composé de la formule générale III, on met en oeuvre

35 30 à 60% en poids du composé II p,o' et
10 à 30% en poids du composé II o,o'.

6. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que**, outre 20 à 50% en poids du composé I et 0 à 30% en
poids d'un composé de la formule générale III, on met en oeuvre

35 20 à 60% en poids du composé II p,o',
10 à 50% en poids du composé II m,p', et
10 à 30% en poids du composé II o,o'.

40 7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** R dans le composé III représente
du 2-éthylhexyle.

45 8. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre en supplément
0,5 à 200% en poids, par rapport à la somme de tous les composés à action d'azurage, d'un ou de plusieurs
dispersants.

9. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, pour ce qui concerne le matériau
textile, il s'agit de polyester.

50 10. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, pour ce qui concerne le matériau
textile, il s'agit de mélanges comportant 45 à 90% en poids de polyester.

11. Formulations, contenant

55 20 à 80% en poids, respectivement par rapport à la somme de tous les composés à action d'azurage, du
composé I,
20 à 70% en poids d'au moins un composé II,
0 à 30% en poids d'au moins un composé de la formule III,

ainsi que respectivement éventuellement

un ou plusieurs colorants de nuancage bleus ou violetts de la classe des anthraquinones, des colorants azoïques, des colorants à méthine, des violanthrones ou des indanthrones, un ou plusieurs dispersants, de l'eau et d'autres additifs.

5 un ou plusieurs dispersants, de l'eau et d'autres additifs.

12. Utilisation de formulations suivant la revendication 11, pour l'azurage de matériaux textiles.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55