



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: D 06 L 3/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

645 941

⑳① Gesuchsnummer: 440/81

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑳② Anmeldungsdatum: 23.01.1981

⑳③ Priorität(en): 05.02.1980 GB 8003862

⑳④ Patent erteilt: 31.10.1984

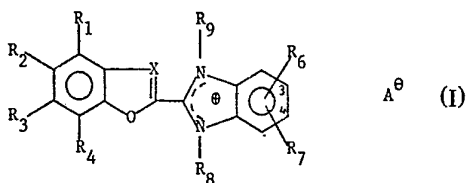
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1984

⑦② Erfinder:
Littlewood, Peter Stuart, Menston/Ilkley (GB)

⑤④ **Stabile Aufhellerlösungen und deren Herstellung.**

⑤⑦ Die stabilen wässrigen Lösungen enthalten

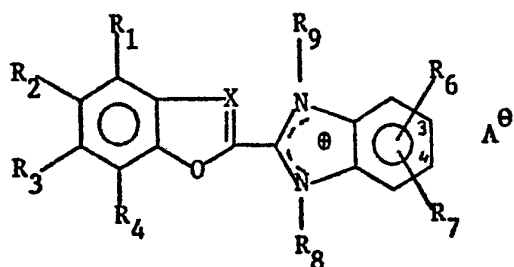
a) 5-25 Gew.-% eines optischen Aufhellers der Formel



- deren Symbole im Anspruch 1 definiert sind,
- b) 5-70 Gew.-% einer organischen monobasischen Säure oder eines Gemisches von organischen monobasischen Säuren der folgenden Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Glykolsäure und Milchsäure
- c) 0-45 Gew.-% Zitronensäure
- und
- d) 5-55 Gew.-% Wasser,
- wobei der Gesamtgehalt an organischen Säuren b) + c) in den stabilen wässrigen Aufhellerlösungen mindestens 40 Gew.-% des gesamten Präparates beträgt. Sie eignen sich insbesondere zum optischen Aufhellen von Polyacrylnitril aus wässrigem Medium.

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabile wässrige Lösungen, die durch einen Gehalt an
a) 5–25 Gew.-% eines optischen Aufhellers der Formel



(I)

worin X, –N= oder –CR[≡] und A[⊖] ein farbloses Anion bedeuten und die übrigen Substituenten die folgenden Bedeutungen haben

- 1) wenn X für –N= steht:
R₁, R₂ und R₄ Wasserstoff,
R₃ gegebenenfalls durch Phenyl oder (C₁₋₄-Alkoxy)carbonyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkoxy,
das eine von R₆ und R₇ Wasserstoff und das andere Wasserstoff oder Methyl in 3- oder 4-Stellung,
R₈ gegebenenfalls durch Phenyl oder (C₁₋₄-Alkoxy)-carbonyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl und
R₉ C₁₋₄-Alkyl oder
- 2) wenn X für –CR[≡] steht:
R₁ Wasserstoff, Halogen C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₂ einen ankondensierten Benzoring,
R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, –COOR, –CONRR oder –SO₂R', oder zusammen mit R₁ oder R₃ einen ankondensierten Benzoring,
R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₂ oder R₄ einen ankondensierten Benzoring,
R₄ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₃ einen ankondensierten Benzoring,
R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl,
R₆ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Phenyl, (C₁₋₄-Alkyl)-sulfonyl oder Phenylsulfonyl,
R₇ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy,
R₈ C₂₋₄-Hydroxyalkyl, Cyanäthyl, C₄₋₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Phenyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy monosubstituiertes Phenyl,
R₉ C₂₋₄-Hydroxyalkyl, (C₁₋₄-Alkoxy)-C₂₋₄-alkyl, –CH₂CN, –CH₂CONH₂, –CH₂–COOR'' oder gegebenenfalls durch Phenyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl,
R unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
R' Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder –NRR und
R'' C₁₋₄-Alkyl,

b) 5–70 Gew.-% einer organischen monobasischen Säure oder eines Gemisches von organischen monobasischen Säuren der folgenden Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Glykolsäure und Milchsäure

c) 0–45 Gew.-% Zitronensäure und

d) 5–55 Gew.-% Wasser,

gekennzeichnet sind, wobei der Gesamtgehalt an organischen Säuren b) + c) in den stabilen wässrigen Aufhellerlösungen mindestens 40 Gew.-% des gesamten Präparates beträgt.

2. Stabile wässrige Lösungen gemäss Anspruch 1, worin X –N= bedeutet.

3. Stabile wässrige Lösungen gemäss Anspruch 1, enthaltend 7–20 Gew.-% der Komponente a), 10–30 Gew.-% der Komponente b) und 25–40 Gew.-% der Komponente c).

4. Stabile wässrige Lösungen gemäss Anspruch 1, enthaltend 7–20 Gew.-% der Komponente a), 45–65% der Komponente b) und 0 Gew.-% der Komponente c).

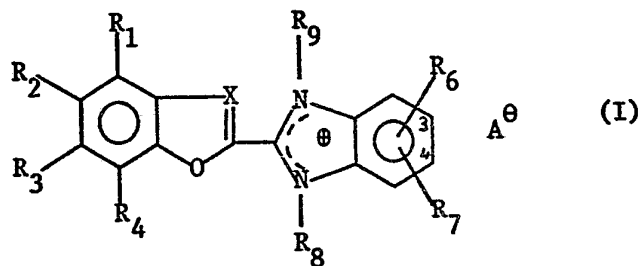
5. Stabile wässrige Lösungen gemäss Anspruch 1, enthaltend zusätzlich einen Riechstoff.

6. Verfahren zur Herstellung der Lösungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den optischen Aufheller erst mit Wasser und dann mit Säure bei Raumtemperatur vermischt.

Die Erfindung betrifft stabile wässrige Lösungen von bestimmten optischen Aufhellern der Benzimidazoliumreihe sowie deren Herstellung.

Gegenstand der Erfindung sind stabile wässrige Lösungen die durch einen Gehalt an

- a) 5–25 Gew.-% eines optischen Aufhellers der Formel



(I)

worin X, –N= oder –CR[≡] und A[⊖] ein farbloses Anion bedeuten und die übrigen Substituenten die folgenden Bedeutungen haben

- 1) wenn X für –N= steht:
R₁, R₂ und R₄ Wasserstoff,
R₃ gegebenenfalls durch Phenyl oder (C₁₋₄-Alkoxy)-carbonyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkoxy,
das eine von R₆ und R₇ Wasserstoff und das andere Wasserstoff oder Methyl in 3- oder 4-Stellung,
R₈ gegebenenfalls durch Phenyl oder (C₁₋₄-Alkoxy)-carbonyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl und
R₉ C₁₋₄-Alkyl oder
- 2) wenn X für –CR[≡] steht:
R₁ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₂ einen ankondensierten Benzoring,
R₂ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, –COOR, –CONRR oder –SO₂R', oder zusammen mit R₁ oder R₃ einen ankondensierten Benzoring,
R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₂ oder R₄ einen ankondensierten Benzoring,
R₄ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder zusammen mit R₃ einen ankondensierten Benzoring,
R₅ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl,
R₆ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Phenyl, (C₁₋₄-Alkyl)-sulfonyl oder Phenylsulfonyl,
R₇ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy,
R₈ C₂₋₄-Hydroxyalkyl, Cyanäthyl, C₄₋₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Phenyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy monosubstituiertes Phenyl,
R₉ C₂₋₄-Hydroxyalkyl, (C₁₋₄-Alkoxy)-C₂₋₄-alkyl, –CH₂CN, –CH₂CONH₂, –CH₂–COOR'' oder gegebenenfalls durch Phenyl monosubstituiertes C₁₋₄-Alkyl,
R unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
R' Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder NRR und
R'' C₁₋₄-Alkyl,

b) 5–70 Gew.-% einer organischen monobasischen Säure oder eines Gemisches von organischen monobasischen Säuren der folgenden Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Glykolsäure und Milchsäure

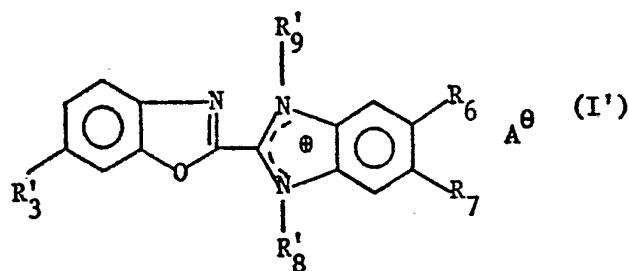
c) 0–45 Gew.-% Zitronensäure und

d) 5–55 Gew.-% Wasser,

gekennzeichnet sind, wobei der Gesamtgehalt an organischen Säuren b) und c) in den stabilen wässrigen Aufhellerlösungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise 45–65 Gew.-% des gesamten Präparates beträgt.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind im allgemeinen diejenigen bevorzugt, worin X –N= bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I), worin X Stickstoff bedeutet, entsprechen der Formel



worin

R¹ Methoxy oder (C₁₋₂-Alkoxy)-carbonyl-methoxy,

R² gegebenenfalls durch Phenyl oder (C₁₋₄-Alkoxy)-carbonyl monosubstituiertes C₁₋₂-Alkyl und

R³ Methyl oder Äthyl

bedeuten, und die übrigen Symbole die obenangeführte Bedeutung aufweisen.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I') sind solche worin

R¹ Methoxy,

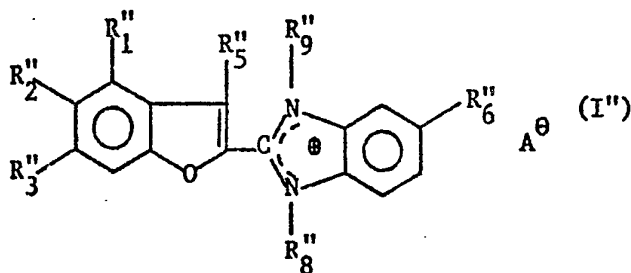
R⁶ und R⁷ jeweils Wasserstoff und

R⁸ und R⁹ jeweils Methyl

bedeuten; insbesondere diejenigen worin A^θ ein Halogenidation oder ein Methosulfatanion bedeutet oder deren Gemische.

Halogen steht für Fluor, Chlor oder Brom und Halogenid steht für F^θ, Cl^θ oder Br^θ.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) worin X für –CR⁵ stehen entsprechen der Formel



worin

R¹ und R² jeweils Wasserstoff oder zusammen einen ankondensierten Benzoring,

R³ Wasserstoff, Methoxy oder Methyl,

R⁵ Wasserstoff oder Methyl,

R⁶ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Methylsulphonyl,

R⁸ Methyl, Phenyl oder Benzyl und

R⁹ Methyl oder Benzyl bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formeln (I') und (I'') sind im allgemeinen diejenigen der Formel (I') bevorzugt.

Unter den monobasischen Säuren, die als Komponente b) im Präparat vorkommen, sind im allgemeinen Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure und Milchsäure oder deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Essigsäure und Glykolsäure und deren Gemische. Bevorzugte erfindungsgemässe Aufhellerlösungen enthalten 7–20 Gew.-% der Komponente a) und entweder 10–30 Gew.-% der Komponente b) und 25–40 Gew.-% der Komponente c) oder 45–65 Gew.-% der Komponente b) und 0 Gew.-% der Komponente c).

Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen stabilen Lösungen weitere übliche Zusätze enthalten, wie z.B. Riechstoffe, insbesondere aus Nadelbäumen, z.B. Fichtenöl oder Kiefernöl, vorzugsweise Pineöl (Pine Oil), um allfällige unangenehme Gerüche verwendeter organischer Säuren zu decken.

Die optischen Aufheller der Formel (I) sind bekannt und deren Herstellung ist z.B. in der Deutschen Offenlegungsschrift 27 33 439 und im Schweizer Patent 593 967 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Lösungen können auf an sich übliche Weise hergestellt werden, indem man z.B. die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig bei 15–25 °C, vorzugsweise bei 20 °C (Raumtemperatur) miteinander vermischt; eine bevorzugte Herstellungsweise besteht darin, dass man die optischen Aufheller zuerst mit Wasser und dann mit der Säure (bzw. den Säuren) vermischt. Es entsteht eine homogene Lösung.

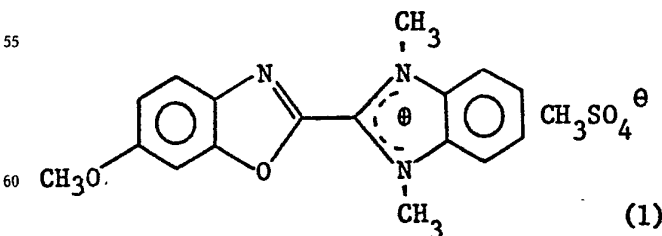
Die erhaltenen Präparate sind echte konzentrierte Lösungen der entsprechenden optischen Aufheller und können in all den Gebieten eingesetzt werden, wo die entsprechenden Aufheller aus wässrigem Medium verwendbar sind, insbesondere zum optischen Aufhellen von kationischen optischen Aufhellern aufhellbarem Textilmaterial, vor allem Polyacrylnitril, aus wässrigem Medium, wo die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen durch einfaches Verdünnen bis zur gewünschten Aufhellerkonzentration eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemässen Aufhellerlösungen sind stabil, Die erfindungsgemässen Aufhellerlösungen sind stabil, d.h. beim Lagern für eine Zeit von mehreren Wochen oder auch Monaten bei Temperaturen zwischen 0 und 45 °C setzen sich keine festen Teile ab.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Man verrührt bei 20° 150 Teile des optischen Aufhellers der Formel



mit 250 Teilen Wasser und 600 Teilen Eisessig, wodurch man eine klare blassgelbe Lösung erhält, welche bei 0°, bei Raumtemperatur und bei 45° mindestens 6 Monate stabil ist.

Beispiel 2

Man verrührt bei 20° 150 Teile des im Beispiel 1 angegebenen optischen Aufhellers der Formel (I) mit 314 Teilen Wasser, 50 Teilen Eisessig, 300 Teilen wasserfreier Zitronensäure und 186 Teilen 70%iger wässriger Glykolsäure bis eine klare blassgelbe Lösung folgender Zusammensetzung erhalten wird:

- a) optischer Aufheller 15%
b) monobasische Säuren 18% (Essigsäure 5%, Glykolsäure 13%)

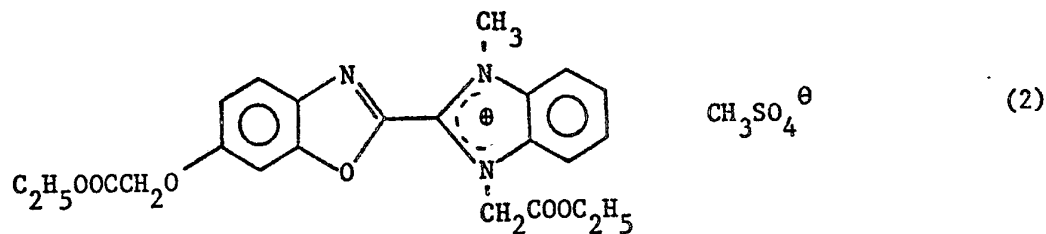
c) Zitronensäure 30%

d) Wasser 37%.

Das Präparat ist mindestens 2 Monate bei 0°, bei Raumtemperatur und bei 45° stabil und weist sehr wenig Eigengeruch auf.

Beispiel 3

Man verrührt bei 20° 150 Teile des optischen Aufhellers der Formel



mit 250 Teilen Wasser, 100 Teilen Eisessig, 300 Teilen wasserfreier Zitronensäure und 200 Teilen 70%iger wässriger Glykolsäure, wodurch man eine klare blassgelbe Flüssigkeit erhält, die bei 0° mindestens 5 Wochen stabil ist und folgende Zusammensetzung aufweist:

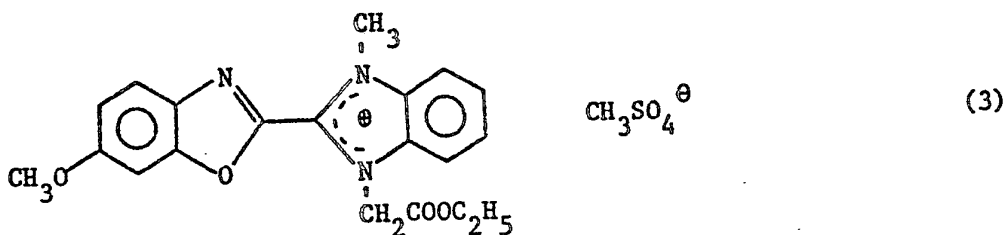
- a) optischer Aufheller 15%
b) monobasische Säuren 24% (Essigsäure 10%, Glykolsäure 14%)

c) Zitronensäure 30%

d) Wasser 31%.

Beispiel 4

Man verrührt bei 20° 150 Teile des optischen Aufhellers der Formel

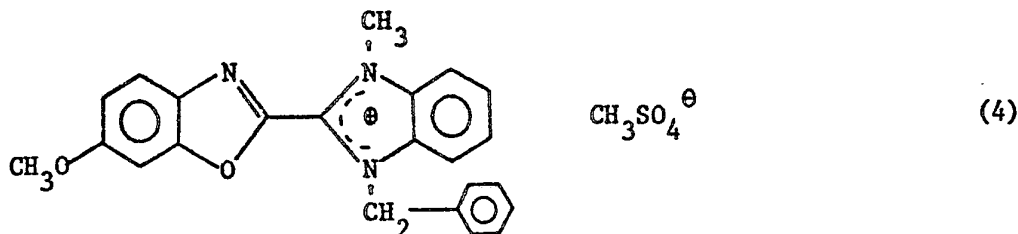


mit 250 Teilen Wasser, 300 Teilen Zitronensäure und 300 Teilen 70%iger Glykolsäure, wodurch eine blassgelbe geruchlose Lösung erhalten wird die mindestens 5 Wochen bei 0° stabil ist und folgende Zusammensetzung aufweist:

- a) optischer Aufheller 15%
b) Glykolsäure 21%
c) Zitronensäure 30%
d) Wasser 34%.

Beispiel 5

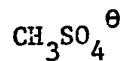
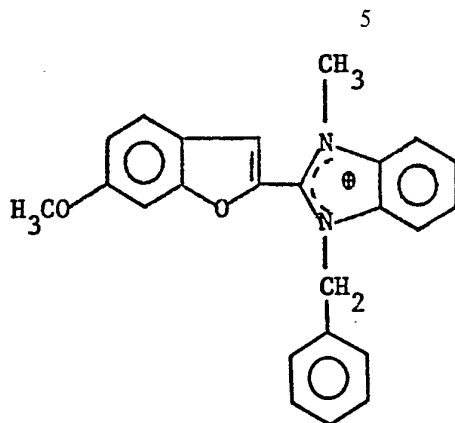
Man verfährt wie im Beispiel 3, verwendet aber anstelle des dort eingesetzten optischen Aufhellers der Formel (2) den optischen Aufheller der folgenden Formel



Man erhält eine blassgelbe Lösung mit sehr wenig Eigengeruch, die bei 0° mindestens 5 Wochen stabil ist.

Beispiel 6

Man verfährt wie im Beispiel 3 beschrieben, verwendet aber anstelle des dort eingesetzten optischen Aufhellers der Formel (2) den optischen Aufheller der Formel

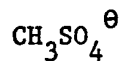
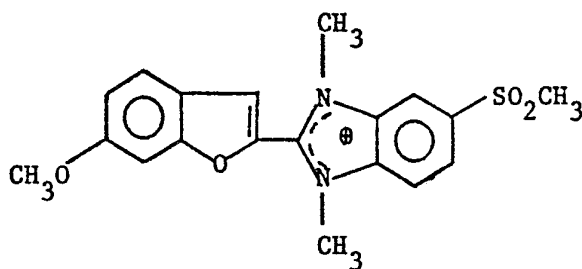


(5)

Man erhält eine lagerstabile klare blassgelbe Flüssigkeit, die die gleiche mengenmässige Zusammensetzung wie im Beispiel 3 aufweist.

15
Beispiel 7

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber anstelle des optischen Aufhellers der Formel (1) den optischen Aufheller der Formel



(6)

wodurch man eine lagerstabile klare blassgelbe Lösung erhält.

35 Polyacrylnitrilfasermaterial kann aus wässrigem Bade mit den in den Beispielen 1-7 beschriebenen Lösungen in entsprechender Verdünnung optisch aufgehellt werden.