



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 240 461 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **17.04.91**

Int. Cl.⁵: **D06L 3/12**

Anmeldenummer: **87810176.5**

Anmeldetag: **27.03.87**

Mischungen von optischen Aufhellern.

Priorität: **02.04.86 CH 1284/86**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.87 Patentblatt 87/41

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
17.04.91 Patentblatt 91/16

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 136 259
DE-A- 2 602 750

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

Erfinder: **Hefti, Heinz, Dr.**
Fasanenstrasse 2
CH-4153 Reinach(CH)
Erfinder: **Artz, Klaus, Dr.**
Ahornstrasse 3
CH-4132 MuttENZ(CH)
Erfinder: **Weber, Kurt, Dr.**
Rennweg 98
CH-4052 Basel(CH)
Erfinder: **Burdeska, Kurt, Dr.**
Laufenburgerstrasse 30
CH-4058 Basel(CH)
Erfinder: **Reinehr, Dieter, Dr.**
Wolfsheule 10
W-7842 Kändern(DE)

EP 0 240 461 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).

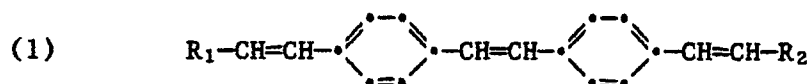
Beschreibung

Optische Aufheller werden oft als Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen Typen verwendet, weil solche Mischungen einen synergistischen Effekt zeigen, indem der Weissgrad der Mischung höher ist als der Weissgrad dergleichen Menge der jeweiligen Einzelkomponenten.

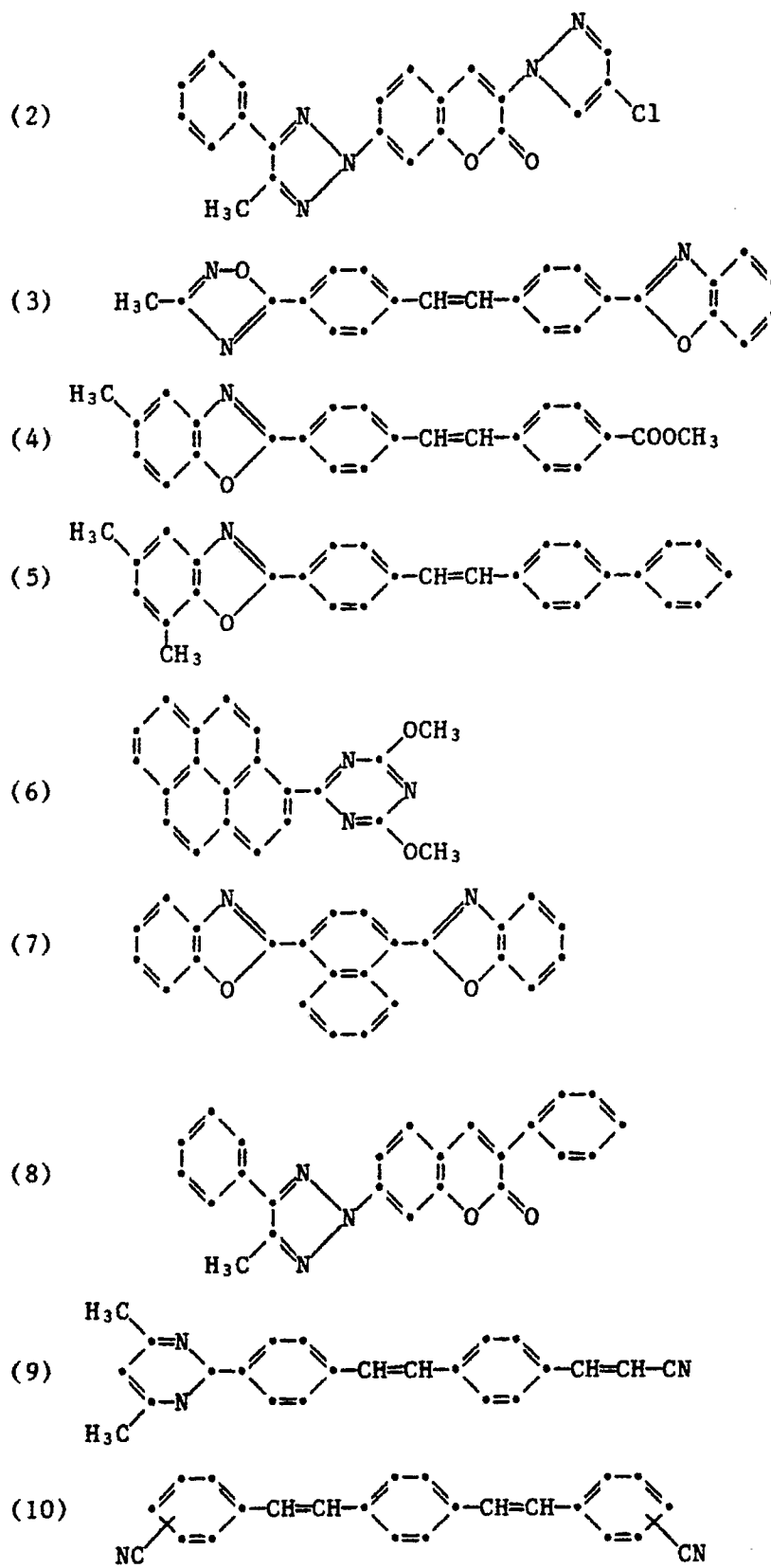
4,4'-Bis-(vinyl)-stilbenverbindungen sind bereits aus der DE-A 26 02 750 also optische Aufheller bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass man eine deutliche Erhöhung des Weissgrades erhält, wenn man die 4,4'-Bis-(vinyl)-stilbenverbindungen mit einem anderen bekannten Aufheller der unten angegebenen Struktur mischt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen von optischen Aufhellern aus 1 bis 99 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 1



worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und -CN, -COOCH₃ oder -COOC₂H₅ bedeuten, und 99 bis 1 Gewichtsteilen einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln 2 bis 10



Vorzugsweise bestehen die Mischungen aus 25 bis 75 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 1 und 75 bis 25 Gewichtsteilen einer oder mehrerer der Verbindungen der Formeln 2 bis 9, insbesondere der Verbindungen der Formeln 3, 4 und 8, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis zur Verbindung der Formel 8 20 bis 50 zu 80 bis 50 beträgt, während das bevorzugte Mischungsverhältnis einer Verbindung der Formel 1 mit einer Verbindung der Formel 10 bei 5 bis 15 zu 95 bis 85, insbesondere bei etwa 10 zu 90 Gewichtsteilen liegt. R₁ und R₂ sind vorzugsweise gleich und bedeuten vor allem -CN oder auch -COOC₂H₅. Bevorzugte Verbindungen der Formel 10 sind:

1,4-Bis-(2-cyanstyryl)-benzol

1-(2-Cyanstyryl)-4-(4-cyanstyryl)-benzol

1-(2-Cyanstyryl)-4-(3-cyanstyryl)-benzol und

1-(3-Cyanstyryl)-4-(4-cyanstyryl)-benzol.

Die Verbindungen der Formeln 2 bis 10 können ausser einzeln auch in beliebiger Mischung untereinander zusammen mit einer Verbindung der Formel 1 als optische Aufheller verwendet werden, wobei das Mischungsverhältnis der Verbindungen der Formeln 2 bis 10 zueinander unkritisch ist und je nach Erfahrung variiert werden kann.

Die erfindungsgemässen Mischungen erhält man entweder durch gemeinsames Dispergieren von Verbindungen der Formel 1 mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln 2 bis 10 im angegebenen Mischungsverhältnis oder aber durch getrenntes Dispergieren der Komponenten und mechanisches Mischen. Das optimale Mischungsverhältnis hängt jeweils von der Art der Verbindungen ab und lässt sich leicht durch einfache Tests ermitteln.

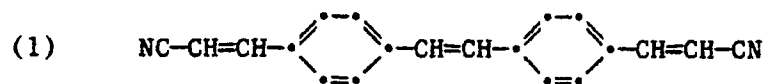
Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von Mischungen aus einer Verbindung der Formel 1 mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln 2 bis 10 zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern und Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial sowie Mittel zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern und Polyesterfasern enthaltenden Textilmaterialien, enthaltend Mischungen einer Verbindung der Formel 1 mit einer oder mehreren der Verbindungen der Formeln 2 bis 10.

Die erfindungsgemässen Mischungen eignen sich besonders zum optischen Aufhellen von Textilmaterialien aus linearen oder modifizierten Polyestern. Sie können nach bekannten Methoden auf das Textilgut appliziert werden, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren bei 90 bis 140 °C oder nach dem Foulardthermverfahren bei 160 bis 220 °C.

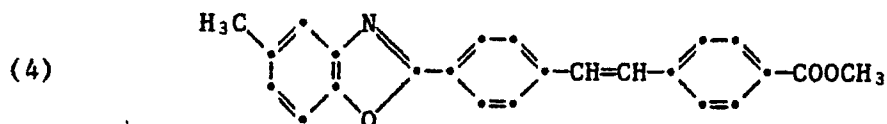
Die erfindungsgemässen Mischungen zeichnen sich durch sehr gutes färberisches Verhalten aus. Ausser durch einen höheren Weissgrad gegenüber den entsprechenden Anteilen der jeweiligen Einzelkomponenten weisen die Mischungen eine verbesserte Brillanz der Aufhellungen auf.

Beispiel 1

Ein Polyestergewebe (Terylene Typ 540) wird bei 40 °C auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1 zu 20 mit einem wässrigen Bad, enthaltend 0.1 Gew.-% eines optischen Aufhellers aus einer Mischung von 25 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel



und 75 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel



sowie 1 g/l eines Fettalkoholpolyglykoläthers (Irgasol P), behandelt. Innerhalb von 30 Minuten steigert man die Temperatur auf 120 °C und belässt sie während weiterer 30 Minuten auf dieser Höhe. Dann kühlt man innerhalb von 15 Minuten wieder auf 40 °C ab. Zur Nachbehandlung wird das Textilgut während 30 Sekunden in fliessendem deionisiertem Wasser gespült und bei 80 °C getrocknet. Das derart behandelte Polyestergewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 2

Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 1 anstelle des Aufhellers aus der Mischung der Verbindungen der Formeln (1) und (4) jeweils solche aus den Mischungen

- a) von 25 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (1) und 75 Gewichtsteilen der Formel (2)
 - b) von 30 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (1) und 70 Gewichtsteilen der Formel (3)
 - c) von 70 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (1) und 30 Gewichtsteilen der Formel (6)
 - d) von 35 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (1) und 65 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (8)
 - e) von 10 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel (1) und 90 Gewichtsteilen der Formel (10)
- so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

Beispiel 3

Man foulardiert bei Raumtemperatur ein Polyestergewebe (Terylene Typ 540) mit einer wässrigen Flotte enthaltend 1 g/l der Aufhellermischung aus 50 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 1 und 50 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 4 (berechnet auf Aktivsubstanz) in dispergierter Form und 1 ml/l Invadin JFC 200 %. Der Abquetscheffekt beträgt 65 %.

Anschliessend wird während 30 Minuten bei einer Temperatur von 80 ° C getrocknet und daraufhin bei 200 ° C thermofixiert. Das so behandelte Polyestergewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 4:

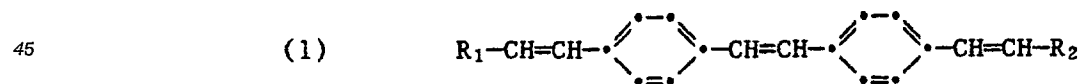
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 3 eine Aufhellermischung aus 75 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 1 und 25 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 4 so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

Beispiel 5

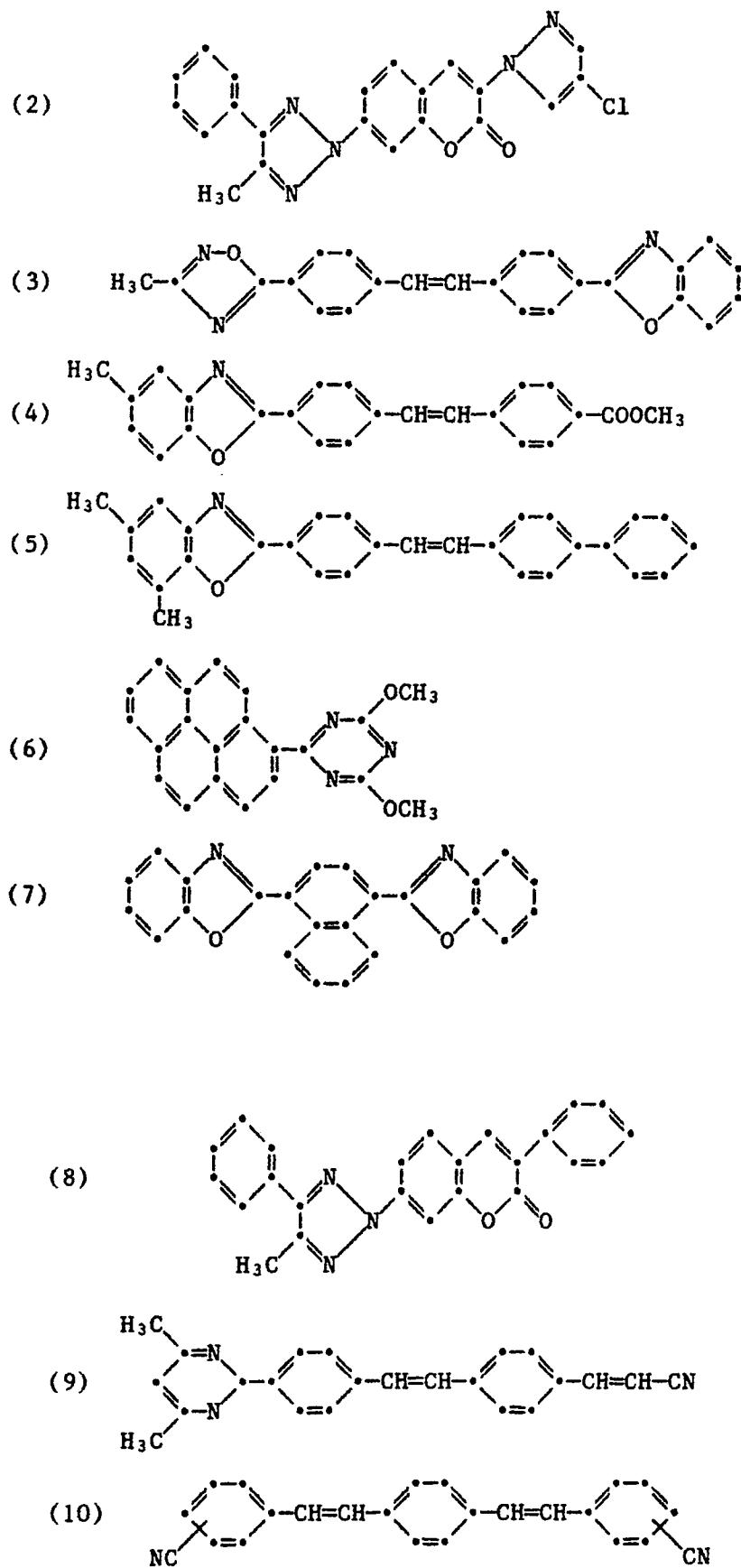
Verwendet man nach der gleichen Vorschrift wie in Beispiel 3 eine Aufhellermischung aus 75 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 1 und 25 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 3 so erhält man ähnlich gute Aufhelleffekte.

Ansprüche

1. Mischungen von optischen Aufhellern, bestehend aus 1 bis 99 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 1



worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und -CN, -COOCH₃ oder -COOC₂H₅ bedeuten, und 99 bis 1 Gewichtsteilen einer oder mehreren Verbindungen der Formeln 2 bis 10



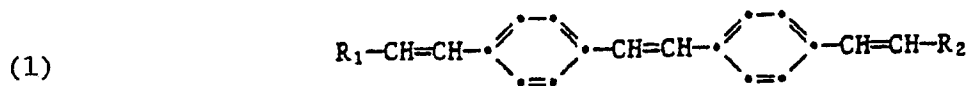
2. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 25 bis 75 Gewichtsteilen einer

Verbindung der Formel 1 und 75 bis 25 Gewichtsteilen einer oder mehreren Verbindungen der Formeln 2 bis 9 bestehen.

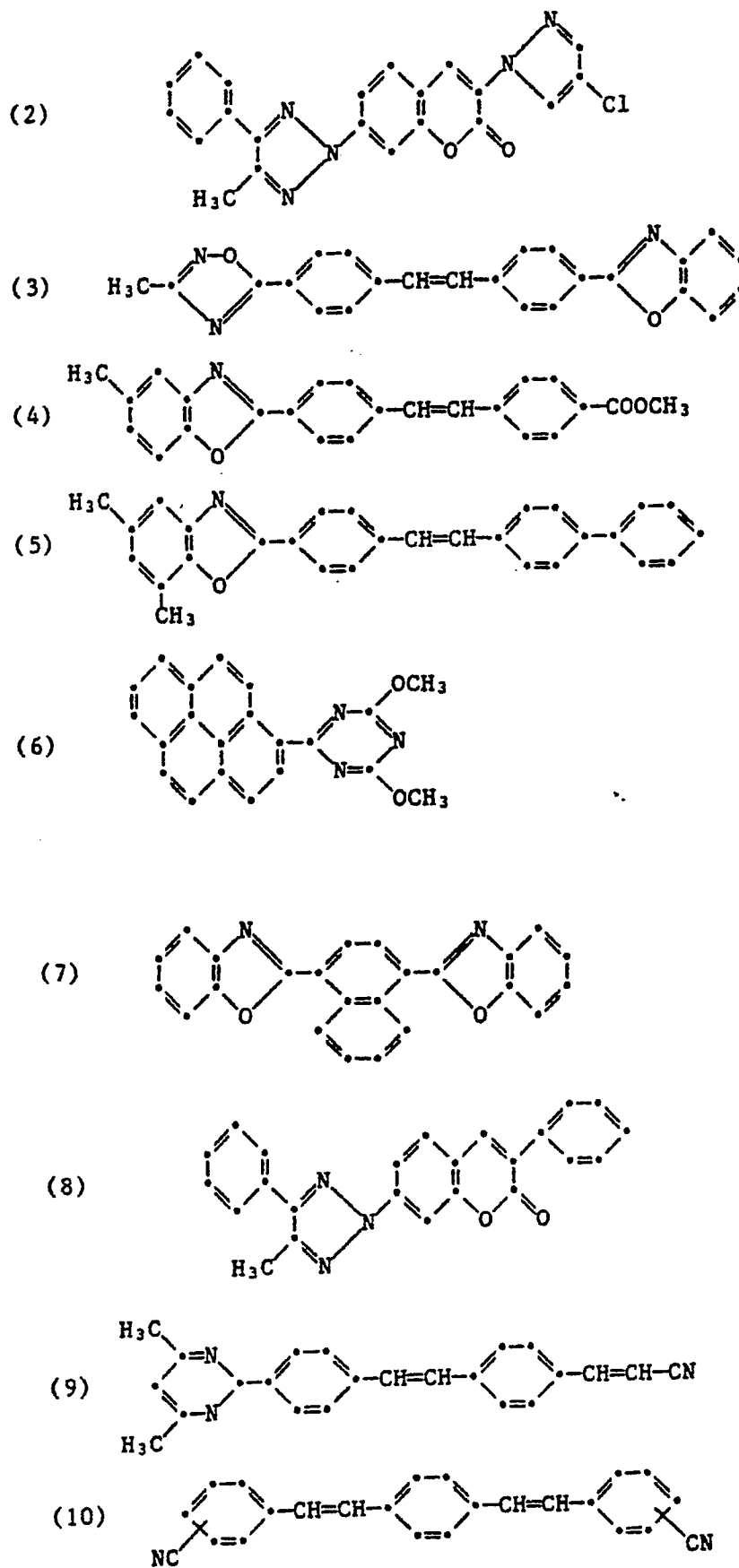
3. Mischungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Verbindung der Formel 1 und der Verbindung der Formel 3 bestehen.
4. Mischungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Verbindung der Formel 1 und der Verbindung der Formel 4 bestehen.
5. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 20 bis 50 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 1 und 80 bis 50 Gewichtsteilen der Verbindung der Formel 8 bestehen.
6. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 5 bis 15 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 1 und 95 bis 85 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel 10 bestehen.
7. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel 1 R_1 und R_2 gleich sind.
8. Mischungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 -CN bedeuten.
9. Mischungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel 10 1,4-Bis-(2-cyanstyryl)-benzol ist.
10. Mischungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel 10 1-(2-Cyanstyryl)-4-(4-cyanstyryl)-benzol ist.
11. Mischungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel 10 1-(2-Cyanstyryl)-4-(3-cyanstyryl)-benzol ist.
12. Mischungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel 10 1-(3-Cyanstyryl)-4-(4-cyanstyryl)-benzol ist.
13. Verwendung von Mischungen aus einer Verbindung der Formel 1 mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln 2 bis 10 gemäss Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern und Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial.
14. Mittel zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern und Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es eine der Mischungen gemäss Anspruch 1 aus einer Verbindung der Formel 1 und einer oder mehreren der Verbindungen der Formeln 2 bis 10 enthält.

Claims

1. A mixture of fluorescent whitening agents consisting of 1 to 99 parts by weight of a compound of formula 1



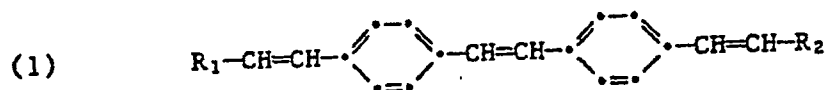
in which R_1 and R_2 are the same or different and are -CN, -COOCH₃ or -COOC₂H₅, and 99 to 1 parts by weight of one or more compounds of formulae 2 to 10



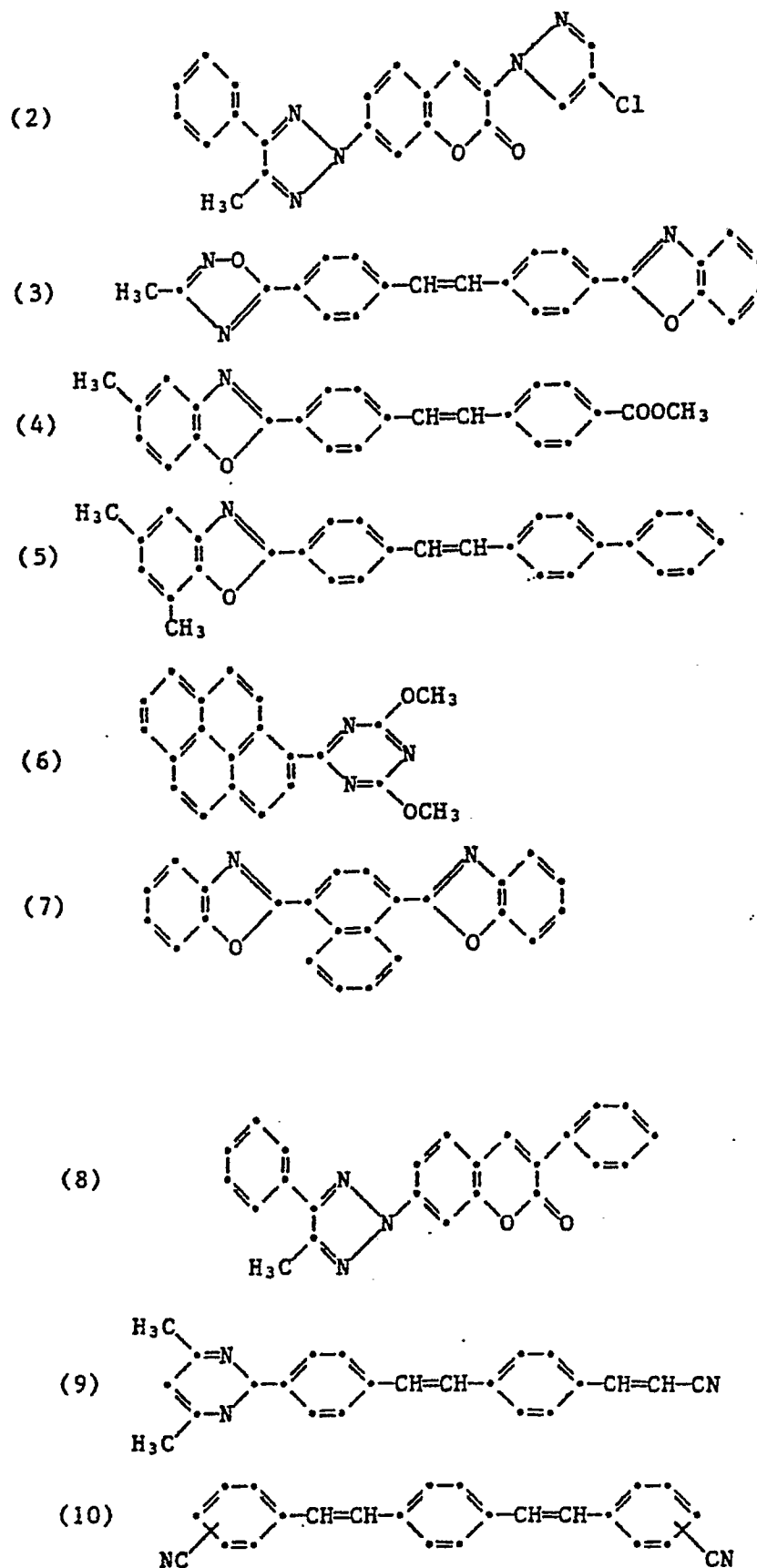
2. A mixture according to claim 1, which consists of 25 to 75 parts by weight of a compound of formula 1 and 75 to 25 parts by weight of one or more compounds of formulae 2 to 9.
3. A mixture according to claim 2, which consists of a compound of formula 1 and the compound of formula 3.
4. A mixture according to claim 2, which consists of a compound of formula 1 and the compound of formula 4.
5. A mixture according to claim 1, which consists of 20 to 50 parts by weight of a compound of formula 1 and 80 to 50 parts by weight of the compound of formula 8.
6. A mixture according to claim 1, which consists of 5 to 15 parts by weight of a compound of formula 1 and 95 to 85 parts by weight of a compound of formula 10.
7. A mixture according to claim 1, wherein R_1 and R_2 in the compound of formula 1 are identical.
8. A mixture according to claim 7, wherein R_1 and R_2 are $-\text{CN}$.
9. A mixture according to claim 6, wherein the compound of formula 10 is 1,4-bis(2-cyanostyryl)benzene.
10. A mixture according to claim 6, wherein the compound of formula 10 is 1-(2-cyanostyryl)-4-(4-cyanostyryl)benzene.
11. A mixture according to claim 6, wherein the compound of formula 10 is 1-(2-cyanostyryl)-4-(3-cyanostyryl)benzene.
12. A mixture according to claim 6, wherein the compound of formula 10 is 1-(3-cyanostyryl)-4-(4-cyanostyryl)benzene.
13. Use of a mixture of a compound of formula 1 with one or more compounds of formulae 2 to 10 according to claim 1 for whitening polyester fibres and textile material containing polyester fibres.
14. A composition for whitening polyester fibres and textile material containing polyester fibres, which composition contains a mixture according to claim 1 of a compound of formula 1 and one or more compounds of formulae 2 to 10.

Revendications

1. Mélanges d'azurants optiques, constitués de 1 à 99 parties en poids d'un composé de formule 1



dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents, et représentent $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$ ou $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, et de 99 à 1 parties en poids d'un ou plusieurs composés de formules 2 à 10



2. Mélanges selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de 25 à 75 parties en poids d'un composé de formule 1 et de 75 à 25 parties en poids d'un ou plusieurs composés de formules 2

à 9.

3. Mélanges selon la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un composé de formule 1 et du composé de formule 3.
- 5 4. Mélanges selon la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un composé de formule 1 et du composé de formule 4.
- 10 5. Mélanges selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de 20 à 50 parties en poids d'un composé de formule 1 et de 80 à 50 parties en poids du composé de formule 8.
6. Mélanges selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de 5 à 15 parties en poids d'un composé de formule 1 et de 95 à 85 parties en poids d'un composé de formule 10.
- 15 7. Mélanges selon la revendication 1, caractérisés en ce que, dans le composé de formule 1, R_1 et R_2 sont identiques.
8. Mélanges selon la revendication 7, caractérisés en ce que R_1 et R_2 représentent -CN.
- 20 9. Mélanges selon la revendication 6, caractérisés en ce que le composé de formule 10 est le 1,4-bis-(2-cyanostyryl)-benzène.
10. Mélanges selon la revendication 6, caractérisés en ce que le composé de formule 10 est le 1-(2-cyanostyryl)-4-(4-cyanostyryl)-benzène.
- 25 11. Mélanges selon la revendication 6, caractérisés en ce que le composé de formule 10 est le 1-(2-cyanostyryl)-4-(3-cyanostyryl)-benzène.
12. Mélanges selon la revendication 6, caractérisés en ce que le composé de formule 10 est le 1-(3-cyanostyryl)-4-(4-cyanostyryl)-benzène.
- 30 13. Utilisation de mélanges constitués d'un composé de formule 1 avec un ou plusieurs composés de formules 2 à 10 selon la revendication 1, pour l'azurage optique de fibres de polyester et de matériau textile contenant des fibres de polyester.
- 35 14. Produit pour l'azurage optique de fibres de polyester et de matériau textile contenant des fibres de polyester, caractérisé en ce qu'il contient l'un des mélanges selon la revendication 1, constitué d'un composé de formule 1 et d'un ou plusieurs des composés de formules 2 à 10.

40

45

50

55