

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 144 934

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³
(11) 144 934	(44) 12.11.80	3(51) D 06 L 3/12 D 21 H 3/80 C 08 K 5/42
(21) AP D 06 L / 214 327	(22) 13.07.79	
(31) 7706/78-2	(32) 17.07.78	(33) CH

(71) siehe (73)

(72) Fringeli, Werner, Dr., CH

(73) CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Lagerstabile, konzentrierte wässrige Lösungen von
sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern

(57) Lagerstabile konzentrierte wässrige Lösungen von
sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern, enthaltend einen mit
Sulfogruppen substituierten Stilbenaufheller und ein Lactam der
Formel, worin m 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 9 bedeutet,
sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von hochmolekularen
organischen Materialien. - Formel -

-4 214327 Berlin, den 5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

Lagerstabile, konzentrierte wäßrige Lösungen von sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue wäßrige Lösungen von wasserlöslichen, sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern der Stilbenreihe, die einen hohen Gehalt an Aufhellern aufweisen, ausgezeichnet lagerstabil und sehr gut mit Wasser mischbar sind, sowie deren Herstellung und deren Verwendung zum optischen Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kommen optische Aufheller in reiner Form als feinkristalline oder feingemahlene Pulver in den Handel, so treten einige wohlbekanntete Nachteile auf: Durch die Staubeentwicklung dieser Pulver treten Belästigungen des damit arbeitenden Personals und Verunreinigung der Umgebung auf. Ferner bilden sich an feuchter Luft leicht Klumpen, die die meist bereits vorhandene geringe Lösungsgeschwindigkeit der Aufheller in Wasser weiter herabsetzen. Um die Staubeentwicklung zu reduzieren und die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wurden bereits verbesserte feste Handelsformen entwickelt, z. B. durch Pressen und Granulation, Zusatz von verschiedenen Hilfsmitteln. Die beschriebenen Nachteile können dadurch aber nicht völlig beseitigt werden.

Flüssige Handelsformen von optischen Aufhellern haben dagegen den Vorteil der Stauffreiheit, sind besser dosierbar und führen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lösungsge-

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 2 -

55 744/18

schwindigkeit in Wasser. Die Herstellung von rein wäßrigen konzentrierten Aufhellerlösungen gelingt jedoch nur im Fall von außerordentlich leicht löslichen Aufhellern (siehe z. B. GB-PS 986 338 und 1 000 825). Der Großteil der sulfo-gruppenhaltigen Aufheller weist eine zu geringe Löslichkeit in Wasser auf, um hinreichend konzentrierte Lösungen zu liefern. Es ist daher nötig, die Löslichkeit dieser Aufheller zu erhöhen. Weiter stellt sich bei Verwendung von Aufhellerlösungen das Problem der Lagerstabilität, da die Aufheller leicht auskristallisieren.

Aus der Literatur sind daher Vorschläge bekannt, die eben geschilderten Probleme zu lösen. So wurde die Verwendung verschiedener organischer Lösungsmittel zur Erhöhung der Löslichkeit vorgeschlagen. Lösungen, die größere Mengen an Mineralsäuren enthalten, kamen ebenfalls auf den Markt. Auch wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Aufhellern, die ein Stabilisierungsmittel enthalten, wurden vorgeschlagen. Ferner sind Lösungen bekannt, die als Zusätze Amino-plast-Vorkondensate, Harnstoff, niedere Carbonsäuren, höhermolekulare Äther u. a. enthalten. Siehe dazu DE-PS 1 206 296, DE-AS 1 594 854, DE-OS 2 607 428, 2 458 271 und 2 709 636. Die vorgeschlagenen Lösungen weisen jedoch noch verschiedene Nachteile auf, etwa den Nachteil des Vorhandenseins von großen Mengen an Lösungsmittel, das bei der Applikation nicht verbraucht wird und zu Belastungen des Abwassers und der Abluft führt, das Vorhandensein von Säuren und die damit verbundene Schwierigkeit der Handhabung, der zu geringe Gehalt an Aufhellern von manchen dieser Lösungen oder deren begrenzte Lager- und Kältestabilität.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 3 -

Aus der Literatur sind ferner Formulierungen bestimmter Farbstoffe bekannt, die Caprolactam (GB-PS 1 060 063, DE-AS 2 458 580) oder ϵ -Lactam-Polyalkohol-Assoziat (DE-OS 2 422 386) enthalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es nun, als flüssige Handelsformen geeignete wäßrige Lösungen von sulfonsäuregruppenhaltigen Stilbenaufhellern mit hoher Lagerstabilität zu schaffen, die eine möglichst hohe Konzentration an Aufhellern zulassen und die die oben beschriebenen Nachteile bekannter flüssiger Formulierungen nicht aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Hilfsmittel zuzusetzen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß wäßrige Lösungen von solchen Aufhellern, die als Zusatz ein Lactam enthalten, die geforderten Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Weitere Vorteile dieser Lösungen sind ihre gute Kältestabilität sowie ihre geringe Viskosität auch bei hohen Aufhellerkonzentrationen gegenüber den bekannten flüssigen Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen sind nun dadurch gekennzeichnet, daß sie einen mit Sulfogruppen substituierten Stilbenaufheller und ein Lactam der Formel

214327

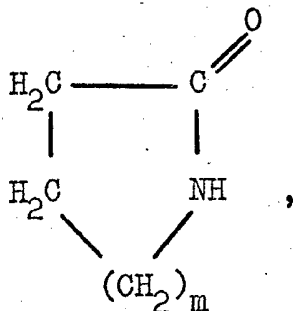
5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 4 -

(1)



worin m 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 9 bedeutet, enthalten.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Lösungen zusätzlich als Lösungsvermittler ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Als solche Lösungsmittel sind unter anderem einwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole, Ätheralkohole, niedermolekulare Polyäthylenglykole oder Carbonsäureamide geeignet. Beispiele für solche Lösungsmittel sind: Propanol, Isopropanol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triäthylenglykol, Di-propylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, N-Methylpyrrolidon, Polyäthylenglykole oder Polyvinylpyrrolidone. Bevorzugt sind hierbei Äthylenglykol, Polyäthylenglykole und Polyvinylpyrrolidone.

Wie oben erwähnt, besteht ein Ziel der Erfindung darin, Lösungen mit möglichst hohen Aufhellerkonzentrationen herzustellen. Bevorzugt enthalten daher die erfindungsgemäßen

Lösungen	10 bis 30 Gew.-%	Aufheller
	10 bis 80 Gew.-%	Lactam
	10 bis 80 Gew.-%	Wasser

oder, falls sie zusätzlich ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten,

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 5. -

10 bis 30 Gew.-%	Aufheller
10 bis 80 Gew.-%	Lactam
5 bis 75 Gew.-%	organisches Lösungsmittel
5 bis 75 Gew.-%	Wasser.

Von den Lactamen der Formel (1) werden insbesondere jene mit $m = 1, 2$ oder 3 verwendet. Bevorzugt ist hierbei ϵ -Caprolactam ($m = 3$).

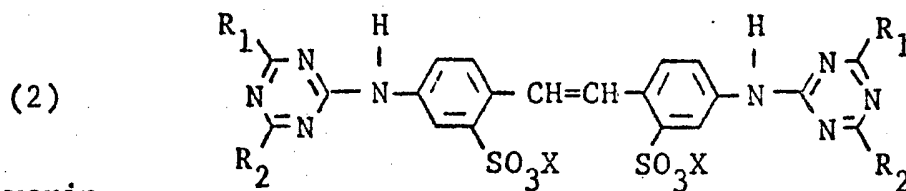
Die erfindungsgemäßen Lösungen können ferner auch noch verschiedene Hilfsstoffe wie z. B. anorganische oder organische Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure, nichtionogene Tenside, Polyäthylenglykole und/oder Harnstoff enthalten. Solche Hilfsstoffe können, je nach verwendetem Aufheller, die Eigenschaften der Lösungen noch verbessern, z. B. die maximale Aufhellerkonzentration erhöhen oder die Viskosität weiter verringern. Ferner können die Lösungen auch noch anorganische Salze, wie z. B. NaCl oder Na_2SO_4 enthalten. Diese Salze werden bei der Herstellung der Lösungen in der

Regel mit dem Aufheller eingebracht, da der Aufheller, besonders wenn es sich um einen Bis-triazinylaminostilbenaufheller handelt, oft nicht in gereinigter Form, sondern als aus dem industriellen Herstellungsprozess anfallender Presskuchen, der eine bestimmte Menge an Salz enthält, eingesetzt wird.

Alle optischen Aufheller, die eine oder zwei Stilben-
gruppen, z.B. eine Distyrylbiphenylgruppe, enthalten und die mit Sulfogruppen substituiert sind, können als erfindungs-
gemässe Lösungen formuliert werden. Unter "Sulfogruppen" sind Gruppen der Formel $-SO_3X$ zu verstehen, worin X Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion, vorzugsweise Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten. Unter Aminion ist ein Kation der Formel $HNR_5R_6^+$, worin R_5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest und R_6 einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest oder beide Reste zusammen die Ergänzung zu einem heterocyclischen Ring bedeuten, zu verstehen, wobei als substituierte Alkylreste bevorzugt Hydroxy-, Cyano-, Halogenalkylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder der Benzylrest in Frage kommen.

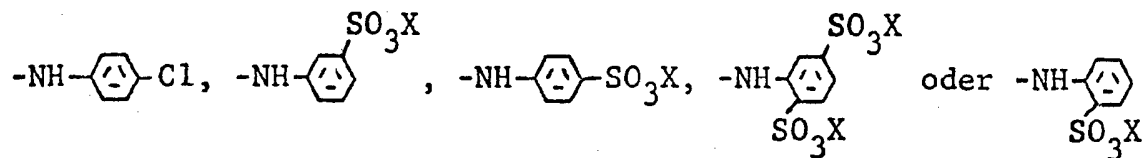
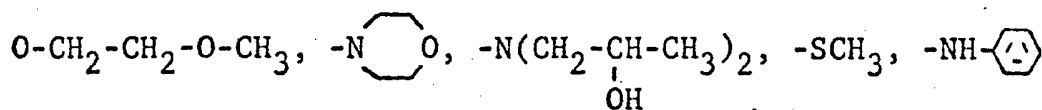
Von den Aufhellern, die bevorzugt mit Hilfe der erfindungsgemässen Lösungen formuliert werden können, seien erwähnt:

Aufheller der Formel

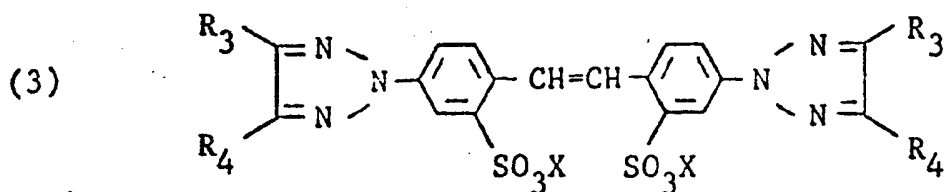


worin



X Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion und R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils NH_2 , $NH-CH_3$, $NH-C_2H_5$, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $NH-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $N(CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)$, $NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3X$, OH , OCH_3 , $OCH(CH_3)_2$,



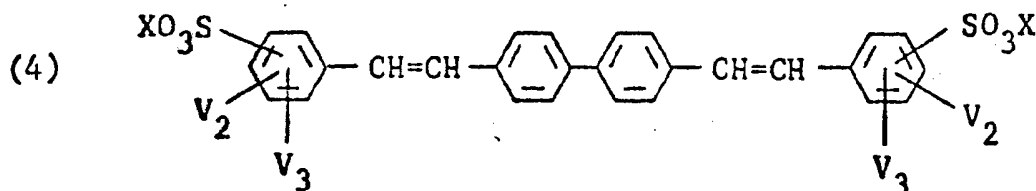
bedeuten, der Formel



worin

X Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion und R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 , ,  SO_3X oder R_3 und R_4 zusammen die Ergänzung zu einem Benzolring

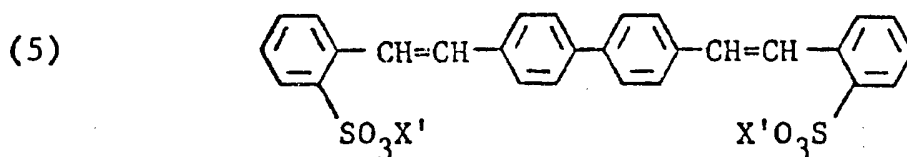
bedeuten sowie der Formel



worin

V_2 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder die Sulfo-
gruppe sowie deren Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze,
 V_3 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
und

X für Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion
stehen, insbesondere der Aufheller der Formel



worin X' Wasserstoff oder Natrium bedeutet.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 8 -

Die erfindungsgemäßen Lösungen werden im allgemeinen dadurch erhalten, daß man in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel unter Zugabe eines Lactams der Formel (1) den entsprechenden Stilbenaufheller löst, gegebenenfalls unter Erwärmen und Rühren.

Die erfindungsgemäßen Lösungen können, je nach der Art des gelösten Aufhellers, zum optischen Aufhellen der verschiedensten hochmolekularen organischen Materialien verwendet werden. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Als aufzuhellende Substrate kommen beispielsweise synthetische, halbsynthetische oder natürliche Textilfasern, Papier oder Waschmittel in Frage.

Papier kann direkt durch Zugabe der erfindungsgemäßen Lösungen zur Papiermasse, gegebenenfalls nach Zugabe von bei der Papierherstellung üblichen Hilfsmitteln, aufgehellt werden.

Die Aufhellung von Papier, aber auch von Textilien, kann auch im Zuge der Oberflächenveredlung erfolgen. Zu diesem Zweck werden die erfindungsgemäßen Lösungen den dazu notwendigen Beschichtungsmitteln zugegeben. Darunter werden Zubereitungen für die Beschichtung von Papier und anderen textilen und nichttextilen natürlichen oder synthetischen organischen Materialien verstanden, wie z. B. Papierstreichmassen. Das optische Aufhellen kann dadurch erfolgen, daß erfindungsgemäße Lösungen in die aufzutragenden Beschichtungsmittel eingearbeitet werden und diese in an sich bekannter Weise auf die Substrate aufgetragen werden. Unter Beschichtungsmittel ist besonders eine aus einer wäßrigen

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 9 -

Zubereitung bestehende Papierstreichmasse, welche einen polymeren Binder, ein anorganisches Pigment und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie z. B. Wachse, Dispergiermittel, Netzmittel oder andere oberflächenaktive Mittel, Viskositätsregler, Schaumverhütungsmittel, Gleitmittel, Weichmacher und Konservierungsmittel enthält.

Als polymere Binder kommen die üblichen in der Papierindustrie verwendeten, polymeren Klebstoff-Bindemittelsysteme in Betracht. So können vor allem beliebige der bekannten, modifizierten oder umgewandelten Stärkearten, wie z.B. oxydierte, hydrolysierte oder hydroxyäthylerte Stärken, verwendet werden. Ausser den verschiedenen Stärkesorten und -typen können andere natürliche oder synthetische polymere Bindemittelsysteme allein oder besonders im Falle von synthetischen polymeren Bindemitteln in Kombination miteinander Verwendung finden.

Kasein, Sojaprotein, Polyvinylalkohol und viele verschiedene Latex-Typen, z.B. Polyvinylacetat, Styrol-Butadien-Copolymere und die verschiedensten Acrylpolymeren, wie Polyacrylsäure, Polyäthylacrylat oder Polymethylmethacrylat kommen als Bindemittel in Betracht.

Da die erfindungsgemässen Lösungen sehr gut und schnell mit Wasser verdünnt werden können, sind sie auch ausgezeichnet zum Aufhellen von Textilsubstraten nach den üblichen Aufheller-Applikationsverfahren (z.B. Ausziehverfahren, Foulardthermverfahren) geeignet.

Zu diesem Zweck werden die konzentrierten Lösungen mit Wasser so verdünnt, dass die daraus entstehenden Applikationslösungen, denen noch übliche Hilfsmittel zugesetzt werden können, die gewünschten Aufhellerkonzentrationen enthalten.

Für die Aufhellung kommen Textilfasern aus synthetischen Materialien, z.B. Polyamid, aus halbsynthetischen Materialien z.B. regenerierter Cellulose, sowie aus natürlichen Materialien, z.B. Wolle oder Baumwolle sowie von Mischfasern, z.B. Polyester/Baumwolle, in Betracht, wobei die natürlichen Fasern auch wie in der Textilindustrie üblich ausgerüstet sein können.

Die optisch aufzuhellenden Textilmaterialien können verschiedenartigen Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halb-

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

-11 -

fabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Fasermaterialien können beispielsweise als Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde, textile Verbundstoffe oder Gewirke vorliegen, bevorzugt aber als textile Gewebe.

Die Behandlung der letzteren erfolgt mit den verdünnten erfindungsgemäßen Lösungen, gegebenenfalls nach Zugabe von Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weiteren Hilfsmitteln.

In Abhängigkeit vom gelösten Aufheller kann es sich als vorteilhaft erweisen, vorzugsweise in neutralem, in alkalischem oder in saurem Bade zu arbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140 °C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90 °C), durchgeführt.

Dem Bad können auch noch folgende Hilfsmittel zugesetzt werden: Farbstoffe (Nuancierung), Pigmente (Farb- oder insbesondere z. B. Weißpigmente), sogenannte "Carrier", Netzmittel, Weichmacher, Quellmittel, Antioxydantien, Lichtschutzmittel, Hitzestabilisatoren, chemische Bleichmittel (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze), Vernetzer, Appreturmittel (z. B. Stärke oder synthetische Appreturen) sowie Mittel, die in verschiedensten Textilveredlungsverfahren verwendet werden, insbesondere Mittel für Kunstharzausrüstungen (z. B. Knitterfest-Ausrüstungen wie "wash-and-wear", "permanent-press", "non-iron"), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablöse ("anti-soiling")- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobielle Ausrüstungen.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 9a - 12 -

55 744/18

In gewissen Fällen wird nach der Behandlung mit der Aufhellerlösung eine Nachbehandlung durchgeführt. Diese kann beispielsweise eine chemische (z. B. Säure-Behandlung), eine thermische oder eine kombinierte chemisch-thermische Behandlung darstellen. So verfährt man beispielsweise bei der optischen Aufhellung einer Reihe von Fasersubstraten zweck-

mässig in der Weise, dass man diese Fasern mit den beschriebenen wässrigen Lösungen bei Temperaturen unter 75°C, z.B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es sich im allgemeinen empfiehlt, das Fasermaterial vorher noch bei mässig erhöhter Temperatur, z.B. bei mindestens 60°C bis etwa 130°C zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C, beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Die Verdünnung der erfindungsgemässen konzentrierten Aufhellerlösungen zu den entsprechenden Applikationsbädern wird in der Weise angesetzt, dass beim Imprägnieren des entsprechenden Substrates auf dieses der Aufheller in einer Menge von mindestens 0,0001 Gewichtsprozent, höchstens aber 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,0005 und 0,5 Gewichtsprozent aufzieht. Die benötigte Konzentration ergibt sich je nach dem anzuwendenden Flottenverhältnis, der Art des Substrates und dem gelösten Aufheller in einfacher Weise aus diesen Werten.

Die erfindungsgemässen Lösungen können auch Waschbädern oder Waschmitteln zugesetzt werden. Zu Waschbädern wird einfach eine solche Menge der Lösung zudosiert, die die gewünschte Menge an Aufheller enthält. Zu Waschmitteln können die erfindungsgemässen Lösungen in irgendeiner Phase des Herstellungsprozesses, z.B. dem sogenannten "slurry" vor dem Zerstäuben des Waschpulvers oder bei der Vorbereitung flüssiger Waschmittelkombinationen zugesetzt werden.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 14 -

55 744/18

Als Waschmittel kommen die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen, wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw., in Frage. Als Aufbaustoffe, sogenannte "Builders", kommen z. B. Alkalipoly- und polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere "Soilrepositionsinhibitoren", ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Schaumstabilisatoren, wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel, wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobiaka, Parfüme und Farbstoffe.

Die Menge an erfindungsgemäßer Lösung, die dem Waschmittel zugesetzt wird, wird so bemessen, daß letzteres dann etwa 0,001 bis 0,5 Gewichtsprozent an Aufheller, bezogen auf den Feststoffgehalt des Waschmittels, enthält.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In den nachfolgenden Beispielen, in denen Teile und Prozente immer Gewichtsteile und Gewichtsprozente sind, soweit nicht anders angegeben, sind einige erfindungsgemäße Lösungen

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

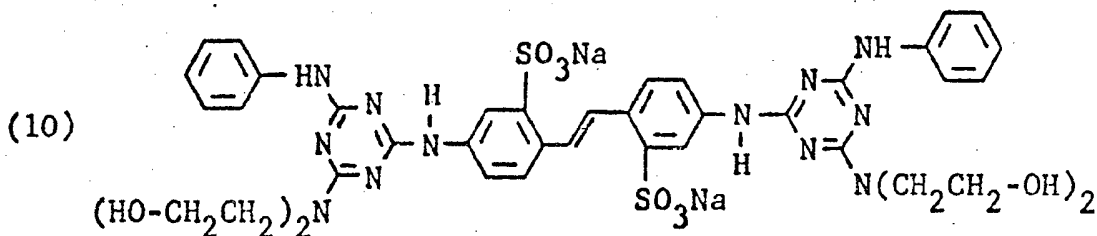
- 11a - 15 -

55 744/18

und deren Anwendung beschrieben. Mit anderen, in den Beispielen nicht erwähnten sulfogruppenhaltigen Stilbenaufhellern können jedoch analoge Lösungen mit ebenso gutem Erfolg hergestellt werden.

Beispiel 1

35,0 g des Aufhellers der Formel



(enthaltend 4,9% NaCl und 7,3% Wasser) trägt man bei 50 bis 60°C in eine Mischung von 27 g ϵ -Caprolactam, 5 g Polyvinylpyrrolidon K 25 und 29 g Wasser ein. Man rührt 15 Minuten bei 50 bis 60°C, wobei der Aufheller in Lösung geht. Diese Aufhellerlösung ist kältestabil und entspricht der Anforderung bezüglich der Verdünnbarkeit mit Wasser, wie sie in der Papierapplikation üblich ist.

Beispiel 1a

50 g gebleichte Cellulose (10%ige Suspension) werden in einem Metallbecher mit 99 ml Wasser und 1 ml Aluminiumsulfatlösung 10% angerührt. Nach 2 Minuten werden 7,5 ml einer 10%igen Füllstoffaufschlämmung (Kaolin), nach 10 Minuten 0,026 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Lösung zugegeben. In Abständen von jeweils weiteren 2 Minuten werden 2 ml 5%ige Harzleimlösung und 1,5 ml 10%ige Aluminiumsulfatlösung zugegeben. Hierauf wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt, die Suspension in einen Mixbecher gegeben, mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und 2 Sekunden lang gemischt. Die Verarbeitung der Masse zu Papierblättern inklusive Pressen und Trocknen erfolgt in bekannter Weise.

Das so erhaltene Papier weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichteinheit auf.

Beispiel 1b

5,1 g der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden in 50 ml 90°C heissem, destilliertem Wasser gelöst. Andererseits werden 80 g einer abgebauten Stärke in 1000 ml 90°C heissem Wasser kolloidal gelöst. Dann wird die Aufhellerlösung in die Stärkelösung eingearbeitet. Die erhaltene Lösung kann einen pH-Wert von 5,5 bis 7 aufweisen.

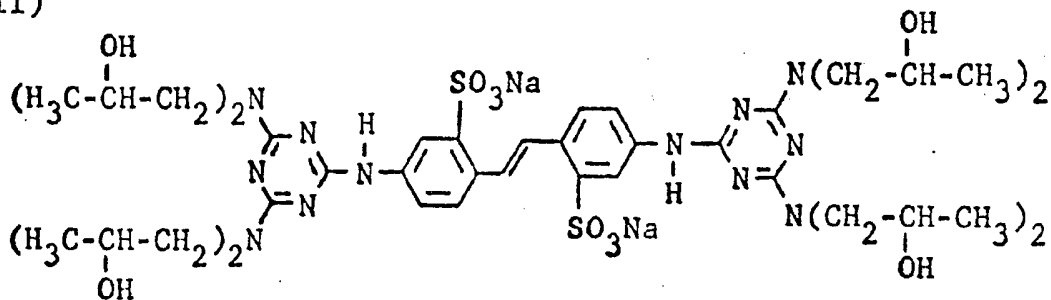
Mit dieser Leimflotte bestreicht man geleimtes Druckpapier oberflächlich in einer Leimpresse und trocknet das bestrichene Papier bei ungefähr 90 bis 120°C in der Trockenpartie der Papiermaschine.

Man erhält so ein Papier mit einem sehr hohen Weissgrad. Anstelle von geleimtem Papier kann man mit gleichem Erfolg geleimten Karton verwenden.

Beispiel 2

20 g des Aufhellers der Formel

(11)



(enthaltend 10% Wasser) trägt man bei 50 bis 60°C in eine Mischung von 18 g Polyäthylenglykol 5000/6000, 12 g ϵ -Caprolactam und 50 g Wasser ein. Man rührt 30 Minuten bei 70 bis 80°C, wobei der Aufheller in Lösung geht. Die erhaltene Lösung ist lager- und kältestabil und ausgezeichnet mit Wasser mischbar.

Beispiel 2a

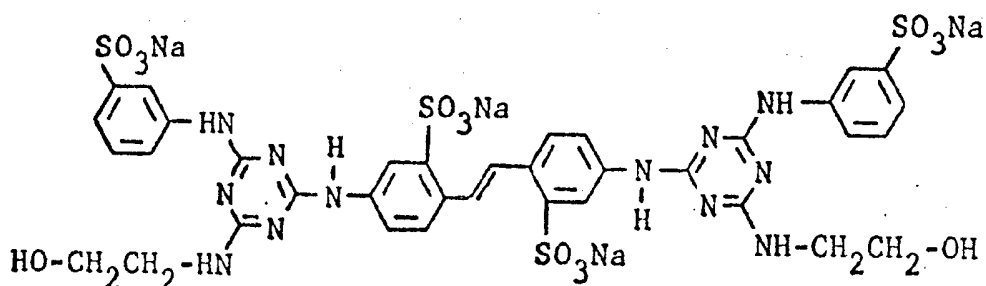
Eine Pigmentstreichflotte folgender Zusammensetzung wird zubereitet: 150 ml einer 50%igen wässrigen Kunstharzdispersion auf der Basis eines vernetzbaren Methylacrylat/Styrol-Copolymeren, 100 ml Wasser enthaltend 2 g Natriumpolyphosphat, 600 ml Wasser enthaltend 20 g der gemäss Beispiel 2 erhaltenen Lösung, 50 ml Wasser enthaltend 2 g Nonylphenol-pentadecaglykoläther und 500 g Aluminium-magnesium-silikat.

Mit dieser Behandlungsflotte wird ein geleimtes und beschwertes Sulfitcellulose-Rohpapier bestrichen und anschliessend getrocknet. Man erhält so ein Papier mit einem sehr hohen Weissgrad.

Beispiel 3

30 g des Aufhellers der Formel

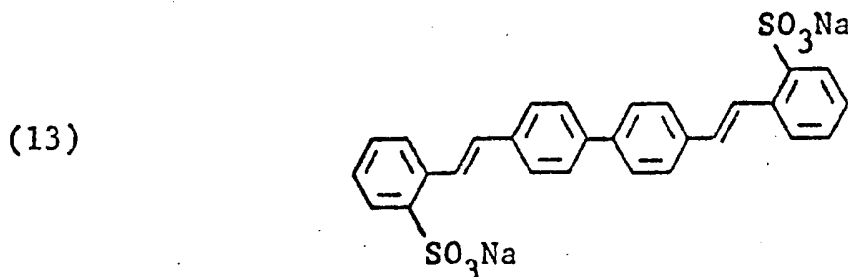
(12)



(enthaltend 14% NaCl und 7,5% Wasser) trägt man bei 50 bis 60°C in eine Mischung von 40 g ϵ -Caprolactam und 30 g Wasser ein. Man rührt 30 Minuten bei 70 bis 80°C, wobei der Aufheller in Lösung geht. Die erhaltene Lösung ist lager- und kältestabil und mit Wasser ausgezeichnet mischbar.

Beispiel 4

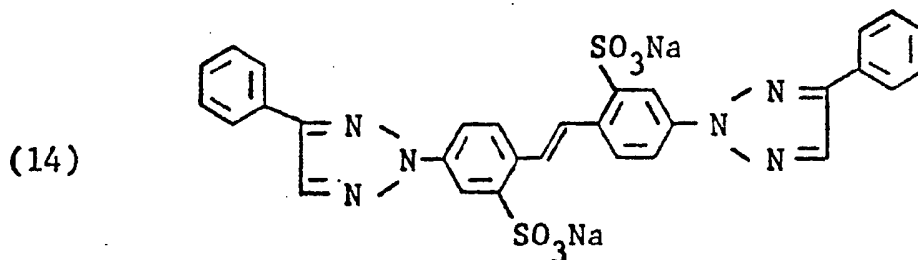
15 g des Aufhellers der Formel



trägt man bei 50 bis 60°C in eine Mischung von 60 g ϵ -Caprolactam und 25 g Wasser ein. Man rührt 1 Stunde bei 70 bis 75°C, wobei der Aufheller in Lösung geht. Die erhaltene Lösung ist lager- und kältestabil und mit Wasser ausgezeichnet mischbar.

Beispiel 5

10 g des Aufhellers der Formel



trägt man bei 50 bis 60°C in eine Mischung von 45 g ϵ -Caprolactam und 45 g Wasser ein. Man rührt 15 Minuten bei 70 bis 80°C, wobei der Aufheller in Lösung geht. Die erhaltene Lösung ist lager- und kältestabil und mit Wasser ausgezeichnet mischbar.

Beispiel 3a - 5a

4 g der Lösung gemäss Beispiel 3, 6,6 g der Lösung gemäss Beispiel 4 oder 10 g der Lösung gemäss Beispiel 5 werden jeweils mit 1000 ml Wasser verdünnt. Jeweils 2 ml dieser verdünnten Lösungen werden je einer Lösung aus 0,2 g Natrium-

sulfat in 100 ml Wasser zugegeben. Zu diesen auf 40 bis 45°C erwärmten Aufhellerlösungen gibt man je ein 3 g schweres Baumwollgewebe und belässt es 30 Minuten lang darin. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fliessendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist in allen drei Fällen einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 3b - 5b

4 g der Lösung gemäss Beispiel 3, 6,6 g der Lösung gemäss Beispiel 4 oder 10 g der Lösung gemäss Beispiel 5 werden mit Wasser auf ein Volumen von jeweils 100 ml verdünnt. 20 ml dieser Lösung werden mit 80 ml Wasser verdünnt. Mit den so erhaltenen Lösungen foulardiert man bei Raumtemperatur jeweils ein vorgebleichtes Baumwollgewebe (Flüssigkeitsaufnahme 60 bis 70%). Das Gewebe wird anschliessend sofort bei 130°C 30 Sekunden lang getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist in allen drei Fällen einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 4c und 5c

6,6 g der Lösung gemäss Beispiel 4 oder 10 g der Lösung gemäss Beispiel 5 werden mit Wasser auf ein Volumen von jeweils 1000 ml verdünnt. 3 ml dieser Lösung werden 100 ml Wasser zugegeben. Zu jeder dieser auf 60°C erwärmten Aufhellerlösung gibt man je ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97°C und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fliessendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60°C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist in beiden Fällen einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 4d und 5d

Polyamidfasergewebe wird bei Raumtemperatur mit jeweils einem Bad folgender Zusammensetzung foulardiert:

- 2 g der Lösung gemäss Beispiel 4 oder
- 3 g der Lösung gemäss Beispiel 5
- 10 g Harnstoff
- 3 g [®] Albegal C
- 12 ml Essigsäure 80%
- 1000 ml enthärtetes Wasser

Die Flüssigkeitsaufnahme beträgt ca. 70%.

Das Gewebe wird anschliessend sofort bei 130°C 30 Sekunden lang getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist in beiden Fällen einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiel 4e

Eine Pigmentstreichflotte folgender Zusammensetzung wird zubereitet: 150 ml einer 50%igen wässrigen Kunstharzdispersion auf der Basis eines vernetzbaren Methylacrylat/Styrol-Copolymeren, 100 ml Wasser enthaltend 2 g Natriumpolyphosphat, 600 ml Wasser enthaltend 25 g der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Lösung, 50 ml Wasser enthaltend 2 g Nonylphenol-pentadecaglykoläther und 500 g Aluminium-magnesium-silikat.

Mit dieser Behandlungsflotte wird ein geleimtes und beschwertes Sulfitcellulose-Rohpapier bestrichen und anschliessend getrocknet. Man erhält so ein Papier mit einem sehr hohen Weissgrad.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 18 - 22 -

55 744/18

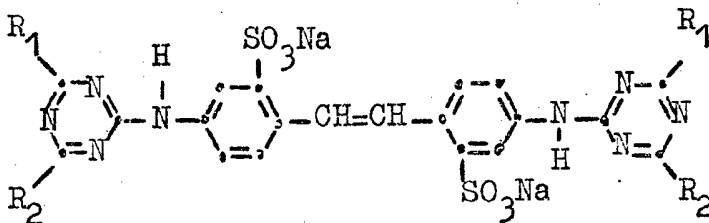
Beispiel 4f

50 g gebleichte Cellulose (10%ige Suspension) werden in einem Metallbecher mit 99 ml Wasser und 1 ml Aluminiumsulfatlösung 10 % angerührt. Nach 2 Minuten werden 7,5 ml einer 10%igen Füllstoffaufschlammung (Kaolin), nach 10 Minuten 0,06 g der nach Beispiel 4 erhaltenen Lösung zugegeben. In Abständen von jeweils weiteren 2 Minuten werden 2 ml 5%ige Harzleimlösung und 1,5 ml 10%ige Aluminiumsulfatlösung zugegeben. Hierauf wird mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt, die Suspension in einen Mixbecher gegeben, mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und 2 Sekunden lang gemischt. Die Verarbeitung der Masse zu Papierblättern inklusive Pressen und Trocknen erfolgt in bekannter Weise.

Das so erhaltene Papier weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

Beispiele 6 bis 18

Werden jeweils 20 g der in der folgenden Tabelle definierten Aufheller der allgemeinen Formel

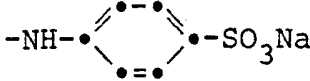
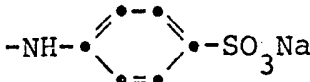
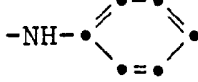
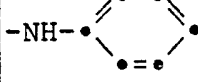
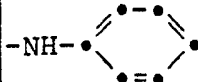
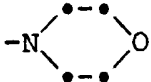

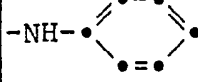
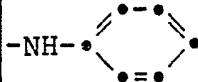

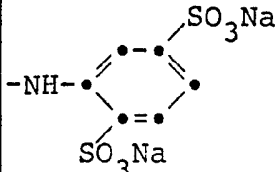


bei 50 bis 60 °C in eine Mischung aus 18 g Polyäthylenglykol 5000/6000, 12 g ϵ -Caprolactam und 50 g Wasser eingetragen und 30 Minuten bei 70 bis 80 °C verrührt, so erhält man jeweils eine lager- und kältestabile Aufhellerformulierung, die ausgezeichnet mit Wasser mischbar ist.

214327

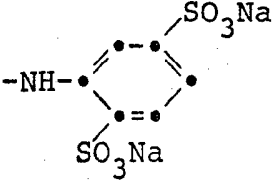
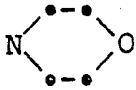
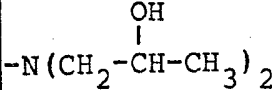
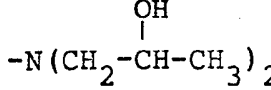
- 19 - 23 -

Tabelle

Beispiel	R ₁	R ₂
6		$-N(CH_2CH_2OH)_2$
7		$-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$
8		$-N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$
9		$-NH(CH_2)_3-O-CH_3$
10		
11	$-SCH_3$	
12		$-OCH_3$
13		
14		$-N(C_2H_5)_2$

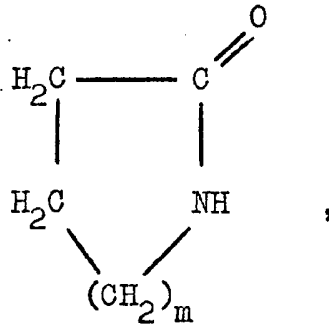
214327

- 20 - 24 -

Beispiel	R ₁	R ₂
15	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	$-\text{OCH}_3$
16		
17	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{OCH}_3$
18		

Erfindungsanspruch

1. Lagerstabile, konzentrierte wäßrige Lösungen von sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen mit Sulfogruppen substituierten Stilbenaufheller und ein Lactam der Formel



worin m 0 oder eine ganze Zahl zwischen 1 und 9 bedeutet, enthalten.

2. Lösungen gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zusätzlich ein oder mehrere mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten.
3. Lösungen gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als mit Wasser mischbare Lösungsmittel Propanol, Iso-propanol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Di- oder Triäthylenglykol, Dipropylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, N-Methylpyrrolidon, Polyäthylenglykole oder Polyvinylpyrrolidon enthalten.

214327

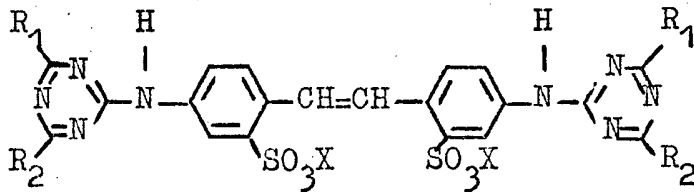
5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 22 - 26 -

55 744/18

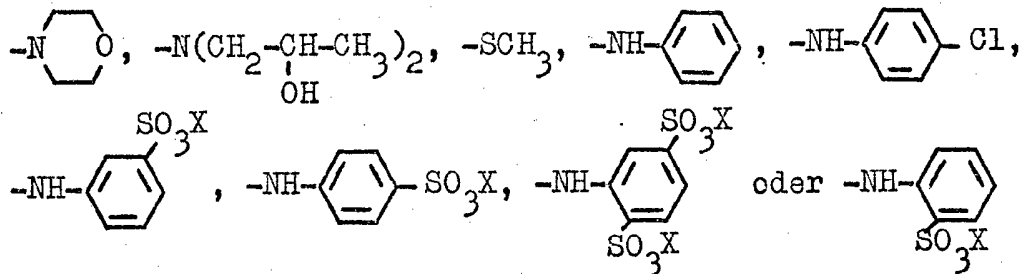
4. Lösungen gemäß Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der sulfogruppenhaltige Aufheller ein solcher aus der Klasse der Bis-triazinylaminostilben-, Bis-triazolylstilben- oder Bis-stilben-disulfonsäuren und deren Salzen ist.
5. Lösungen gemäß Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß der sulfogruppenhaltige Aufheller ein solcher der Formel



worin

X Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion und

R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils NH_2 , $NH-CH_3$, $NH-C_2H_5$, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $NH-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $N(CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_2-CH_2-CH_2-OH)_2$, $N(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)$, $NH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3X$, OH , OCH_3 , $OCH(CH_3)_2$, $O-CH_2-CH_2-O-CH_3$,



bedeuten, der Formel

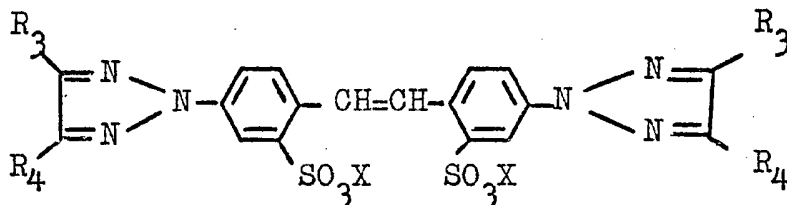
214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

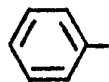
- 23 - 27 -

55 744/18



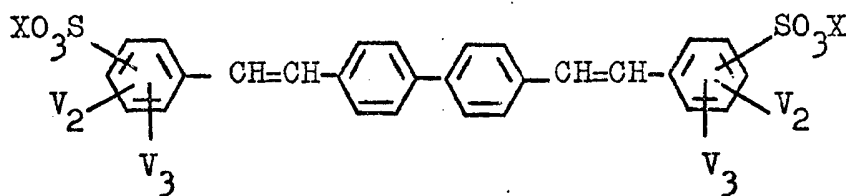
worin

X Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion

und R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 ,, SO_3X oder R_3 und R_4 zusammen die Er-

gänzung zu einem Benzolring

bedeuten, oder der Formel



worin

V_2 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder die
 Sulfogruppe sowie deren Alkalimetall-, Ammonium- oder
 Aminsalze,

V_3 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
 atomen und

X für Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder
 Aminion stehen, ist.

6. Lösungen gemäß Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der
 Aufheller ein solcher der Formel

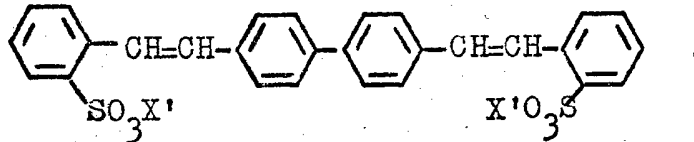
214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

- 24 - 28 -

55 744/18



worin X' Wasserstoff oder Natrium bedeutet, ist.

7. Lösungen gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie 10 bis 30 Gewichtsprozent Aufheller, 10 bis 80 Gewichtsprozent Lactam und 10 bis 80 Gewichtsprozent Wasser enthalten.
8. Lösungen gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie 10 bis 30 Gewichtsprozent Aufheller, 10 bis 80 Gewichtsprozent Lactam, 5 bis 75 Gewichtsprozent organische Lösungsmittel und 5 bis 75 Gewichtsprozent Wasser enthalten.
9. Lösungen gemäß Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Lactam ϵ -Caprolactam enthalten.
10. Verfahren zur Herstellung von in Punkt 1 oder 2 definierten Lösungen, gekennzeichnet dadurch, daß man die sulfogruppenhaltigen Aufheller in Form der freien Säure oder in Salzform in Wasser und im entsprechenden Lactam löst, gegebenenfalls unter Zugabe eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels.
11. Verwendung der in den Punkten 1 und 2 definierten Lösungen, gekennzeichnet dadurch, daß sie zum optischen Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien eingesetzt werden.

214327

5.12.1979

AP C 08 K/214 327

55 744/18

- 25 - 29 -

12. Verwendung gemäß Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß sie zum Aufhellen von natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Textilfasern, insbesondere von Baumwolle, Wolle, Polyamid und Mischfasern aus Baumwolle/Polyester eingesetzt werden.