

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 765 964 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.04.1997 Patentblatt 1997/14

(51) Int. Cl.⁶: **D06L 3/12**

(21) Anmeldenummer: **96113235.4**

(22) Anmeldetag: **19.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **25.08.1995 DE 19531265**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Martini, Thomas, Dr.
65779 Kelkheim (DE)**
- **Rothe, Petra, Dr.
64625 Bensheim-Auerbach (DE)**

(54) **Lagerstabile flüssige Aufhellerformulierungen**

(57) Lagerstabile flüssige Aufhellerformulierungen bestehend im wesentlichen aus einem basischen optischen Aufheller, einem aprotischen polaren organischen Lösemittel und einer Säure.

EP 0 765 964 A2

Beschreibung

Optische Aufheller für Textilien werden meist als wäßrige Einstellungen in den Handel gebracht. Bei Aufhellern für Polyacrylnitril verwendet man wäßrige Lösungen, welche die kationische Verbindung in Form eines Salzes, wie z.B. eines Formiates, Acetates, Lactates, Sulfates u.a., enthalten. Diese Formulierungen sind zur Stabilisierung immer sauer eingestellt und enthalten, um Ausfällungen bei der Lagerung zu vermeiden, noch sog. Stellmittel als Stabilisatoren. Saure Einstellungen von pH < 4 können zu Korrosionen führen. Trotz Stellmittel beobachtet man bei diesen wäßrigen Einstellungen mit einem Wassergehalt von 20 bis 90 % bei längerem Lagern Austrübungen und Verbräunungen und möglicherweise Geruchsbildung. Derartige Zusatzstoffe sind jedoch immer problematisch, da es bei Recycling von Aufhellerflotten oder Aufhellerbädern im "never-dried-Prozeß" zu einer Anreicherung dieser Stoffe kommen kann, was höhere Anforderungen an eine Entsorgung stellt. Wäßrige Einstellungen haben auch den Nachteil, daß sie in Konzentrationen über 30 % Aktivsubstanz viskos und damit schlechter handhabbar werden.

Es wurde nun gefunden, daß man unter Verzicht auf solche Stellmittel aus basischen optischen Aufhellern, die für die Aufhellung von Polyacrylnitrilfasern verwendet werden, stabile flüssige Formulierungen herstellen kann, die in wäßriger Verdünnung nicht ausfallen, wenn man diese Aufheller in einem aprotischen polaren organischen Lösemittel in Gegenwart einer Säure löst.

Gegenstand der Erfindung sind somit flüssige Aufhellerformulierungen, die im wesentlichen aus einem basischen Aufheller, einem aprotischen polaren organischen Lösemittel und einer Säure bestehen.

Als basische Aufheller kommen hier alle bekannten Vertreter dieser Klasse in Frage, wie sie insbesondere zum Aufhellen von Polyacrylnitril genommen werden. Besonders geeignet hierfür sind Aufheller aus der Gruppe der Pyrazoline, Benzimidazol-benzoxazole, (Benzo)furan-yl-benzimidazole, Furan-bis-benzimidazole, Naphthalimide oder Cumarine. Erfindungsgemäß können die Aufheller in Form der Aminbase eingesetzt werden, ebenso ist es aber auch möglich, diese Aufheller in der Form ihrer Säureadditionssalze oder als echte quartäre Ammoniumsalze zu verwenden.

Geeignete Pyrazolin-Aufheller sind unter anderem beschrieben in EP-A-0 234 176 und in EP-A-0 396 503 (Formeln I bis VI). Darüberhinaus sind in Frage kommende kationische Pyrazolin-Aufheller auch beschrieben in "Rev. Prog. Coloration" Vol 17, 39-55 (1987). Dort finden sich auch Beispiele für kationische Aufheller aus der Reihe der Benzimidazol-yl-benzoxazol-yl-Verbindungen, (Benzo)furan-yl-benzimidazol-Verbindungen, Cumarin-Verbindungen und Naphthalimid-Verbindungen.

Als Lösemittel für die erfindungsgemäßen Formulierungen kommen organische aprotische polare Lösemittel in Frage wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon, 1-Methoxypropanol, Aceton und andere Lösemittel dieser Art. Bevorzugt sind diejenigen Lösemittel, die sich zum Lösen von Polyacrylnitril eignen, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylcarbonat oder deren Mischungen.

Als Säuren eignen sich alle diejenigen, die in dem Lösemittel ausreichend löslich sind, wie z.B. ein- oder mehrbasische Alkansäuren, Hydroxyalkansäuren, Alkansulfosäuren, Arylsulfosäuren, Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Phosphorige Säure. Geeignet sind auch Säureanhydride, wie z.B. Schwefeldioxid. Bevorzugte Säuren sind Ameisen-, Citronen-, Essig- und Milchsäure und Mischungen davon. Auch Mischungen von Säuren sind möglich, beispielsweise eine Mischung aus Ameisensäure und Milchsäure.

Die Aufhellerformulierungen enthalten normalerweise keine weiteren Zusatzstoffe, jedoch können durch das hohe Lösevermögen noch zusätzliche Additive eingearbeitet werden, welche für die spätere Verwendung von Vorteil sein können. Stellvertretend seien hier z.B. kationische oder nichtionische Weichmacher, Retarder oder Fungizide erwähnt, oder auch reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie sie in EP-A-0 396 503 beschrieben sind.

Die Menge an Säure wird so gewählt, daß ein pH-Wert von 0,1 bis 9, vorzugsweise von 4,5 bis 8,5, insbesondere von 5 bis 7 erreicht wird. Der jeweils bevorzugte pH-Wert ist auch abhängig von der Natur des Aufhellers. Beispielsweise ist hier zu berücksichtigen, daß sich bestimmte Pyrazolin-Aufheller bei pH-Werten unter 2 bereits zersetzen. Alle genannten pH-Werte wurden mit einem Mettler Delta 320 pH-Elektrometer bestimmt. Der Anteil des optischen Aufhellers in den erfindungsgemäßen Formulierungen kann in breiten Grenzen schwanken bis hin zum Sättigungsgrenzwert des jeweiligen Aufhellers in der Formulierung. Bevorzugt sind Konzentrationen von 5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% an optischem Aufheller.

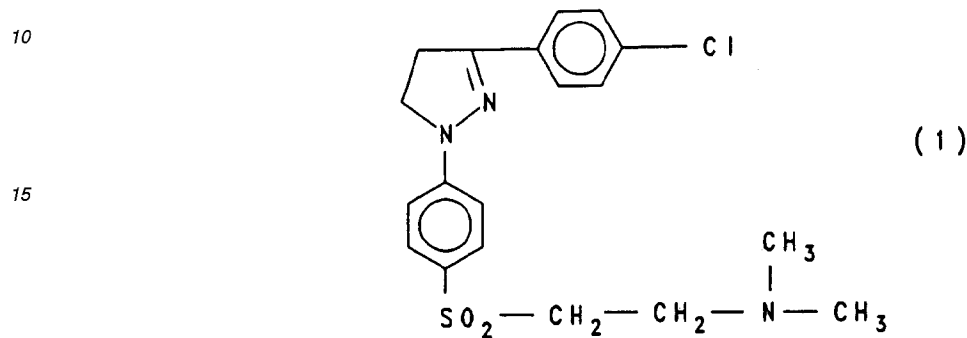
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen erfolgt durch einfaches Mischen oder Verrühren der einzelnen Komponenten, wobei die Reihenfolge der Zugabe unkritisch ist. Üblicherweise wird man den optischen Aufheller in das Lösemittel einrühren und mit der Säure den gewünschten pH-Wert einstellen. Um den Mischvorgang zu beschleunigen, kann man das Lösemittel auch leicht erwärmen bis ca. 50°C, im allgemeinen arbeitet man bei Raumtemperatur.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind klare Lösungen, die sich durch eine hohe Lagerstabilität auszeichnen. Außerdem lassen sich auf diesem Weg sehr viel höhere Konzentrationen an optischem Aufheller erzielen als bei den herkömmlichen wäßrigen Formulierungen. Sie dienen zum Aufhellen von Polyacrylnitrilfasern und werden vorzugsweise beim Verspinnen dieser Fasern in der Gelphase eingesetzt. Man kann die erfindungsgemäßen Formulierungen unverdünnt oder nach Verdünnung mit Wasser verwenden. Selbst in einer Verdünnung mit Wasser im Verhältnis

von $1:10^6$ - 10^7 erhält man klare wäßrige Lösungen ohne Niederschläge. Alternativ zu der zuvor beschriebenen Verfahrensweise kann man auch so vorgehen, daß man die Aufhellerformulierung ohne Säure herstellt und diese säurefreie Formulierung in ein wäßriges Bad gibt, das die notwendige Menge an Säure enthält.

5 Beispiel 1

30 g einer Aminbase mit der Formel



werden in 153 g Dimethylformamid eingerührt. Die trübe Mischung zeigt einen pH-Wert von 11. Durch Zugabe von 10 g wasserfreier HCOOH (99,9 %) wird eine klare, helle Lösung erhalten mit einem pH-Wert von 6. Die helle und klare Einstellung wird 14 Tage bei 40°C gelagert und zeigt keine Eintrübung oder Verbräunung.

Beispiel 2 (Vergleich)

15 g der Aufhellerbase aus Beispiel 1 werden in einer Mischung aus 6 g HCOOH und 50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und filtriert. Bereits nach 24-stündigem Stehen bei 40°C bildet sich ein leichter Bodensatz.

Beispiel 3

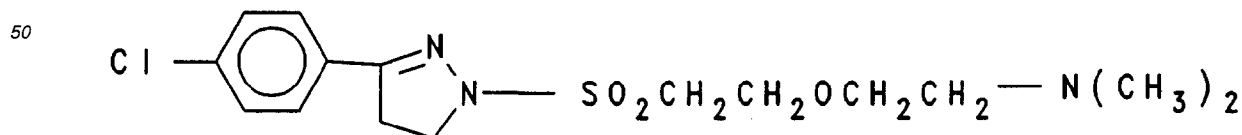
30 g der Aminbase aus Beispiel 1 werden mit 105 g N-Methylpyrrolidon verrührt und mit 22 g Milchsäure auf pH 6,0 eingestellt. Es wird eine lagerstabile, klare, helle Einstellung erhalten welche auch nach 14 Tagen bei 40°C keine Eintrübung zeigt und nicht nachgedunkelt ist.

Beispiel 4

Es wird wie bei Beispiel 3 gearbeitet. Als Lösungsmittel wird jedoch N,N-Dimethylacetamid verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes von 6 werden 29 g Milchsäure zugesetzt. Man erhält eine klare, helle, lagerstabile Einstellung, welche auch nach 14 Tagen bei 40°C keine Eintrübung zeigt und nicht nachdunkelt.

45 Beispiel 5

Es wird wie unter Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch wird eine Aufhellerbase der Formel



eingesetzt. Man erhält eine klare, helle, lagerstabile Einstellung.

Beispiel 6

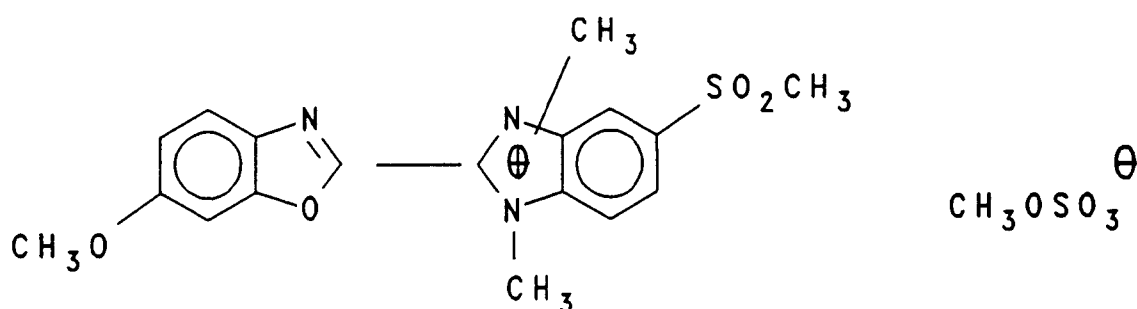
7,5 g der Aminbase aus Beispiel 1 werden in 52 g DMF eingerührt. Man erhält eine trübe Lösung, welche durch Zugabe von Eisessig bereits bei pH 8,3 klar wird. Bei einer Gesamtzugabe von 6,28 g Eisessig stellt sich ein pH von 6,42 ein. Es wird eine helle, klare, lagerstabile Lösung erhalten, welche auch nach 14 tägigem Stehen bei 40°C keine Eintrübung oder Verbräunung zeigt.

Beispiel 7

75 g der Aminbase aus Beispiel 1 wurden in 75 ml DMF eingerührt und mit 50 g HCOOH auf pH 3,2 eingestellt. Man erhält eine klare, lagerstabile Einstellung, welche deutlich geringer viskos ist als eine analoge Formulierung auf Wasserbasis mit einem Gehalt an Aminbase von 35 %.

Beispiel 8

5 g eines Aufhellersalzes der Formel



werden mit 20 ml DMF versetzt. Man erhält eine Aufschlämmung mit einem pH-Wert von 2,19. Nach Zugabe von 6,5 g HCOOH erhält man eine dunkle, klare, stabile Lösung mit einem pH-Wert von 1,52. Verwendet man anstelle von DMF Wasser, erhält man zunächst eine verdickte Aufschlämmung mit pH 1,35. Durch Zugabe von 6,5 g HCOOH erhält man eine Lösung von pH 1,12.

Beispiel 9

100 g Milchsäure werden mit 13,5 g der Aufhellerbase aus Beispiel 1 versetzt. Nach 1-wöchigem Stehen bei Raumtemperatur sind davon 11 g in Lösung gegangen. Durch Zugabe von 5 g DMF lassen sich die restlichen 2,5 g der ungelösten Aminbase sehr leicht auflösen.

Beispiel 10

Es wird wie unter Beispiel 7 gearbeitet. Die erhaltene Lösung wird 5 min. mit 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ verrührt. Anschließend wird von der Festsubstanz abfiltriert. Man erhält eine grünliche, stabile Aufhellereinstellung.

Beispiel 11

In 135 g N-Methylpyrrolidon werden 15 g Citronensäure, 2 g Ameisensäure und 15 g der Aufhellerbase aus Beispiel 1, eingerührt. Man erhält eine helle, stabile Einstellung.

Beispiel 12

Polyacrylnitrilfaser-Gewebe wird mit der Einstellung nach Beispiel 6 im Ausziehverfahren aufgehellt und gegen eine mit gleichem Gehalt an Wirksubstanz versehene wäßrige Einstellung (pH 2,7; HCOOH) verglichen.

Rezeptur: 1 g/l eines nichtionischen Netzmittels,
HCOOH pH 3,
0,4 % Einstellung nach Beispiel 6 bzw. analoge wäßrige Formulierung,
Flottenverhältnis 1 : 30

30 min. bei 95°C

Ergebnis: Man erhält mit der erfindungsgemäßen Einstellung gleich gute Weißeffekte wie mit der analogen herkömmlichen wäßrigen Einstellung.

5

Patentansprüche

10

1. Lagerstabile flüssige Aufhellerformulierungen bestehend im wesentlichen aus einem basischen optischen Aufheller, einem aprotischen polaren organischen Lösemittel und einer Säure.

15

2. Aufhellerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der basische optische Aufheller in Form der freien Aminbase vorliegt.

3. Aufhellerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert 0,1 bis 9 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Aufhellerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure und den Aufheller in dem Lösemittel löst.

20

5. Verwendung der Aufhellerformulierungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyacrylnitril.

6. Aufhellerformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lösemittel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Methylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylcarbonat enthalten.

25

7. Aufhellermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säure Ameisen-, Essig-, Milch- oder Citronensäure enthalten.

30

35

40

45

50

55