(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 732 015**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **96 03580**

(51) Int Cl[6] : C 07 C 255/51, D 06 L 3/12

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 22.03.96.

(30) **Priorité** : 24.03.95 DE 19510889.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 27.09.96 Bulletin 96/39.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *BASF AG* — DE.

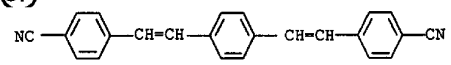
(72) **Inventeur(s) :** LEPPERT NORBERT, WEBER DIETER, HERRMANN MANFRED, REICHELT HELMUT, HAUPTREIF MANFRED, RAATZ PETER et DELAVIER PAUL.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** OFFICE BLETRY.

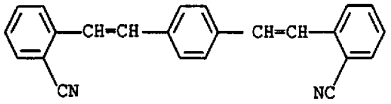
(54) MELANGES D'AGENTS DE BLANCHIMENT OPTIQUE A BASE DE COMPOSES BISSTYRYLIQUES.

(57)



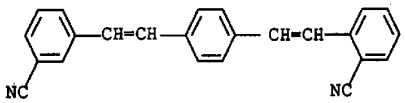
(III)

ainsi, en plus, que 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule IV



(IV)

et/ou 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule V

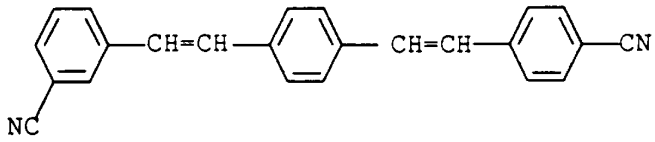


(V)

étant spécifié que les pourcentages en poids indiqués se rapportent chacun au poids total des composés bisstyryliques de formules I à V, la somme des composés bisstyryliques de formules I à V étant égale à 100% en poids, et que les mélanges d'agents de blanchiment contiennent 75 à 100% en poids, par rapport au poids du mélange d'agents de blanchiment, des composée bisstyryliques de formules I à V, préparations qui contiennent les nouveaux mélanges, et utilisation de celles-ci pour le blanchiment optique de matières polymères synthétiques, semi-synthétiques ou naturelles.

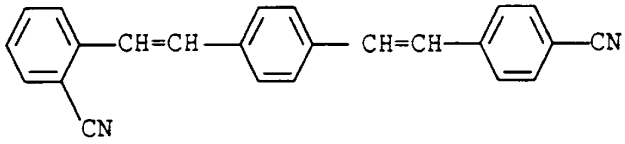
FR 2 732 015 - A1

La présente invention concerne de nouveaux mélanges d'agents de blanchiment, contenant 25% en poids à 50% en poids du composé bisstyrylique de formule I



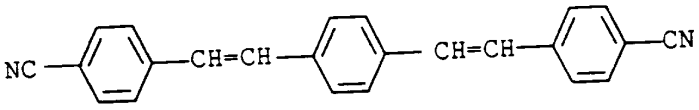
(I),

30 à 60% en poids du composé bisstyrylique de formule II



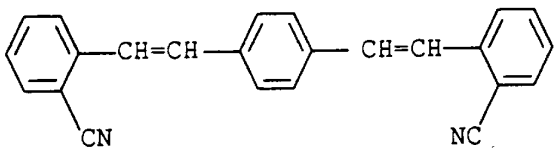
(II)

et 0,5 à 10% en poids du composé bisstyrylique de formule III



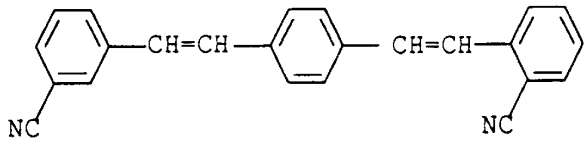
(III),

ainsi, en plus, que 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule IV



(IV)

et/ou 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule V



(V),

étant spécifié que les pourcentages en poids indiqués se rapportent chacun au poids total des composés bisstyryliques de formules I à V, la somme des composés bisstyryliques de formules I à V étant égale à 100% en poids, et que les mélanges d'agents de blanchiment contiennent 75 à 100% en poids, par rapport au poids du mélange d'agents de blanchiment, des composés bisstyryliques de formules I à V,

des préparations qui contiennent les nouveaux mélanges, ainsi que l'utilisation de celles-ci pour le blanchiment optique de matières polymères synthétiques, semi-synthétiques ou naturelles.

Des mélanges d'agents de blanchiment optique à base de composés bisstyryliques sont déjà connus d'après GB-A-2 200 660, EP-A-238 446, EP-A-321 393, DE-A-4 219 772, ainsi que d'après la demande antérieure PCT/EP 94/02914.

Le but de la présente invention était de mettre à disposition de nouveaux mélanges d'agents de blanchiment à base de composés bisstyryliques, qui puissent être obtenus facilement et qui présentent des propriétés avantageuses d'application technique, produisant en particulier un degré de blanc élevé.

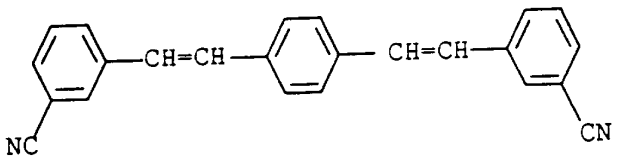
C'est dans ce sens qu'ont été découverts les mélanges d'agents de blanchiment caractérisés plus précisément au début.

Les nouveaux mélanges d'agents de blanchiment contiennent, chaque fois par rapport au poids du mélange, 75 à 100% en poids, de préférence 80 à 100% en

poids et en particulier 85 à 100% en poids des composés bisstyryliques de formules I à V.

Les mélanges d'agents de blanchiment qui contiennent, par rapport au poids du mélange, 85 à 90% en poids des composés bisstyryliques de formules I à V offrent un intérêt technique particulier.

Pour le reste, les mélanges d'agents de blanchiment selon l'invention peuvent encore contenir en règle générale, par exemple le composé de formule VI



(VI)

et des sels.

De préférence, les mélanges d'agents de blanchiment selon l'invention contiennent, chaque fois par rapport au poids total des composés bisstyryliques I à V, 30 à 45% en poids du composé bisstyrylique de formule I, 40 à 50% en poids du composé bisstyrylique de formule II et 0,5 à 5% en poids, en particulier 1 à 3,5% en poids, du composé bisstyrylique de formule III, ainsi, en plus, que 1 à 15% en poids, en particulier 5 à 15% en poids du composé bisstyrylique de formule IV et/ou 1 à 15% en poids, en particulier 5 à 15% en poids, du composé bisstyrylique de formule V.

Les nouveaux mélanges d'agents de blanchiment peuvent être préparés par exemple en mélangeant les composants individuels dans le rapport pondéral correspondant. Les composants individuels peuvent être obtenus par des procédés connus en soi. Par exemple, on peut faire réagir du téréphtalaldéhyde dans un diluant organique inerte, en milieu basique, avec des cyanobenzyl-phosphonates d'alkyle.

La présente invention a pour autre objet des préparations de blanchiment, contenant de l'eau et,

chaque fois par rapport au poids de la préparation, 3 à 25% en poids, de préférence 5 à 15% en poids, du mélange d'agents de blanchiment décrit plus précisément ci-dessus, ainsi que 5 à 60% en poids, de preférence 5 à 52% en poids, d'adjuvants.

Conviennent par exemple, comme adjuvants, des dispersants anioniques ou non ioniques de la classe des produits d'addition de l'oxyde d'éthylène avec des alcools gras, des acides gras supérieurs ou des alkylphénols, ou des produits d'addition éthylènediamine-oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, ou des dispersants tels que décrits dans DE-A-2 745 449, des copolymères de N-vinylpyrrolidone et d'acide 3-vinylpropionique, des agents de rétention de l'humidité tels que l'éthylèneglycol, le glycérol ou le sorbitol, ou des biocides.

En plus d'eau, une préparation de blanchiment préférée contient, chaque fois par rapport au poids de la préparation, 3 à 25% en poids, de préférence 5 à 15% en poids, du mélange d'agents de blanchiment décrit plus précisément ci-dessus, 3 à 12% en poids de dispersants anioniques ou non ioniques, 1 à 15% en poids de copolymères de N-vinylpyrrolidone et d'acide 3-vinylpropionique, et 1 à 25% en poids d'autres adjuvants (par exemple d'agents de retention de l'humidité ou de biocides).

Les mélanges d'agents de blanchiment selon l'invention conviennent de manière avantageuse pour le blanchiment optique de matières polymères synthétiques, semi-synthétiques ou naturelles, de préférence de polyesters. Les polyesters se présentent ici sous forme textile. On entend en particulier par là les fibres, les fils, les fils retors, les tricots, les tissus ou les non-tissés. Les nouveaux mélanges d'agents de blanchiment présentent des propriétés d'application favorables à basse température de fixation ou

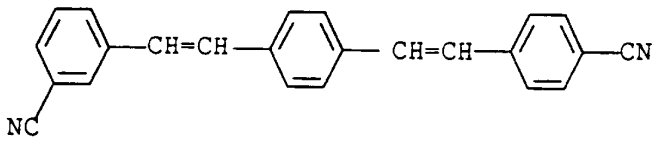
d'épuisement. En outre, ils ont un rendement en surface élevé. Un autre avantage des nouveaux mélanges d'agents de blanchiment consiste en ce qu'ils peuvent être utilisés avec succès, même à température élevée, en particulier dans la gamme de 200 à 220°C.

Les exemples qui suivent sont destinés à expliquer l'invention de façon plus détaillée.

Préparation du mélange d'agents de blanchiment

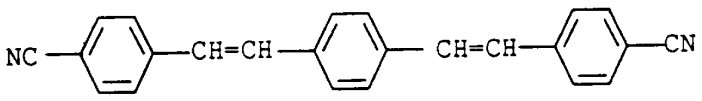
a) 201 g (1,47 mole) de téréphtalaldéhyde (à 98,45% en poids) et 402,7 g (1,47 mole) de 3-cyanobenzyl-phosphonate de diéthyle (à 91,7% en poids) ont été introduits au préalable dans 1100 ml de N,N-diméthylformamide. A ce mélange, on a ajouté, en 4 h à 30°C, 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids. On a ensuite maintenu sous agitation pendant 2 h à 30°C, puis on a ajouté 434,9 g (1,54 mole) de 4-cyanobenzyl-phosphonate de diéthyle et enfin 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids. Après avoir maintenu sous agitation pendant 4 h à 30°C, on a refroidi à 25°C, on a filtré à la trompe le précipité formé, on l'a lavé à trois reprises avec 500 ml de méthanol chaque fois et une fois avec 1650 ml d'eau et on l'a séché.

On a obtenu 335 g d'un mélange (appelé composant 1 ci-après) qui contenait 284 g du composé de formule



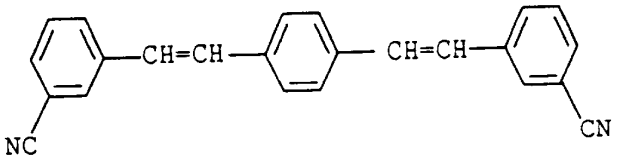
(I),

12 g du composé de formule



(III),

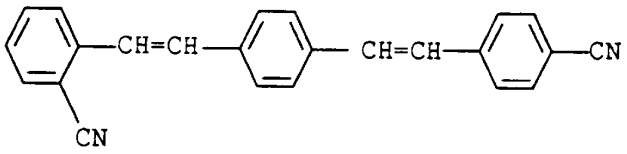
et 34 g du composé de formule



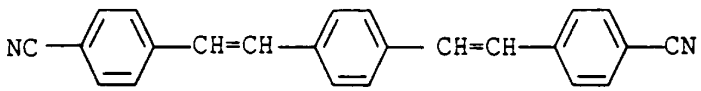
(VI)

b) 201 g (1,47 mole) de téréphtalaldéhyde (à 98,45% en poids) et 395,7 g (1,47 mole) de 2-cyanobenzyl-phosphonate de diéthyle (à 94% en poids) ont été introduits au préalable dans 1100 ml de N,N-diméthylformamide. A ce mélange, on a ajouté, en 3 h à 30°C, 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids. On a ensuite maintenu sous agitation pendant 1 h à 30°C, puis on a ajouté 434,9 g (1,54 mole) de 4-cyanobenzyl-phosphonate de diéthyle et enfin 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids. Après avoir maintenu sous agitation pendant 1 h à 30°C, on a refroidi à 25°C, on a filtré à la trompe le précipité formé, on l'a lavé à trois reprises avec 500 ml de méthanol chaque fois et une fois avec 1650 ml d'eau et on l'a séché.

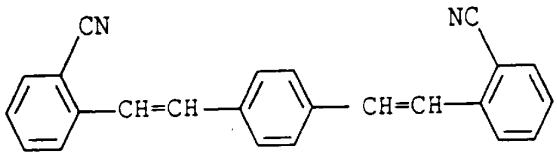
On a obtenu 337 g d'un mélange (appelé composant 2 ci-après) qui contenait 279 g du composé de formule



9 g du composé de formule

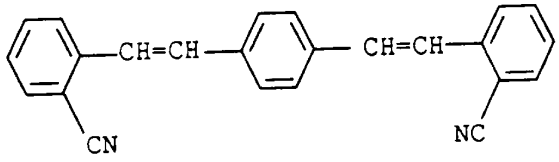


et 49 g du composé de formule



c) 1100 ml de N,N-diméthylformamide, 201 g (1,47 mole) de téréphtalaldéhyde (à 98,45% en poids) et 831 g (3,09 mole) de 2-cyanobenzylphosphonate de diéthyle (à 94% en poids) ont été introduits préalablement à 30°C. A cette température, on a ensuite ajouté, en 3 h, 559,6 g (3,08 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids et on a poursuivi l'agitation pendant 2 h. Au bout de 9 h encore d'agitation à 25°C, le précipité a été filtré à la trompe. On a lavé à trois reprises le produit d'essorage avec 500 ml de méthanol chaque fois, puis avec 1650 ml d'eau. On a séché le résidu.

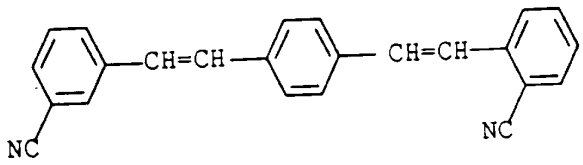
On a obtenu 433 g d'une matière solide (appelée composant 3 ci-après) qui contenait 424 g du composé de formule



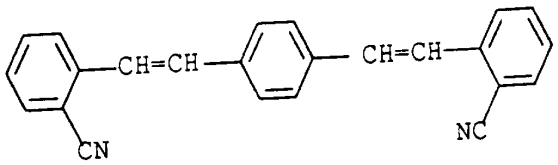
d) 1100 ml de N,N-diméthylformamide, 201 g (1,47 mole) de téréphtalaldéhyde (à 98,45% en poids) et 831 g (3,09 mole) de 2-cyanobenzylphosphonate de diéthyle (à 94% en poids) ont été introduits préalablement à 30°C. A cette température, on a ensuite ajouté, en 3 h, 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids et on a maintenu sous agitation pendant 1 h. Puis on a ajouté 402,7 g (1,47 mole) de 3-cyano-

benzylphosphonate de diéthyle (à 92,35% en poids) et, en 3 h à 30°C, 279,8 g (1,54 mole) de solution méthanolique de méthanolate de sodium à 30% en poids. Après avoir maintenu sous agitation pendant 1 h à 30°C, on a refroidi à 25°C, poursuivi l'agitation pendant 7 h et filtré à la trompe le précipité. On a lavé à trois reprises le produit d'essorage avec 500 ml de méthanol chaque fois, puis avec 1650 ml d'eau. On a séché le résidu.

On a obtenu 389 g d'un mélange (appelé composant 4 ci-après) qui contenait 346 g du composé de formule



et 35 g du composé de formule



e) les composants décrits en a) à d) ont été mélangés dans les rapports pondéraux suivants.

Exemple N°.	Composant N° (% en poids)
1	1 45 2 45 4 10
2	1 45 2 40 4 15
3	1 40 2 50 4 10
4	1 35 2 50 4 15
5	1 30 2 55 4 15
6	1 40 2 50 3 10
7	1 45 2 40 3 15
8	1 45 2 50 4 5
9	1 45 2 50 3 5
10	1 40 2 45 4 15
11	1 45 2 45 3 5 4 5
12	1 40 2 45 3 5 4 10
13	1 40 2 40 3 5 4 15
14	1 40 2 40 3 10 4 10

Exemple N°	Composant N° (% en poids
15	1 35 2 35 3 15 4 15
16	1 49 2 49 3 1 4 1

Confection de la préparation

Chaque fois, 11 parties en poids des mélanges d'agents de blanchiment décrits dans les exemples 1 à 16, 35% en poids du dispersant qui est décrit dans l'exemple 13 de DE-A-2 745 449, 5 parties en poids de copolymère de N-vinylpyrrolidone et d'acide 3-vinylpropionique, 12 parties en poids de glycérol, 0,5 partie en poids de solution aqueuse de formaldéhyde à 30% en poids et 68 parties en poids d'eau sont triturés dans un broyeur à billes à agitateur, à un pH de 8, jusqu'à ce que la grosseur de particules de l'agent de blanchiment soit inférieure à 5 µm. On obtient ainsi des dispersions fluides qui sont stables au stockage et ne présentent pas de sédimentation.

Prescriptions de teinture

a) Procédé HT

Du tissu de polyester est introduit à 55°C dans un bain de teinture qui contient x % en poids de préparation de blanchiment (par rapport au poids du tissu) et 1 g/l du sel sodique d'un produit de condensation d'acide naphtalène-2-sulfonique et de formaldéhyde. Puis le bain est chauffé à 130°C en 30 min et maintenu pendant 30 min encore à cette température. Après quoi, le tissu est rincé et séché.

La concentration de préparation de blanchiment dans le bain (contenant les différents mélanges d'agents de blanchiment des exemples 1 à 16) s'élève chaque fois à 0,22% en poids et à 1,0% en poids. Dans tous les cas, on a obtenu de bons effets de blanchiment.

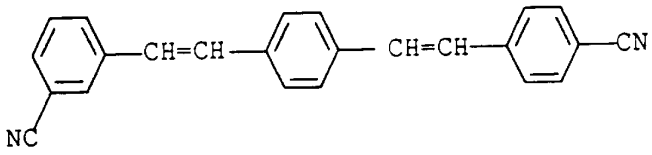
b) Procédé Thermosolve

On foularde à la température ambiante un tissu de polyester avec un bain aqueux, contenant x g/l de préparation de blanchiment. L'absorption du bain est de 60%. Le tissu est ensuite séché, puis fixé à 190°C pendant 30 s.

La concentration de préparation de blanchiment dans le bain (contenant les différents mélanges d'agents de blanchiment des exemples 1 à 16) s'élève chaque fois à 2,7 g/l et à 10 g/l. Dans tous les cas, on a obtenu de bons effets de blanchiment.

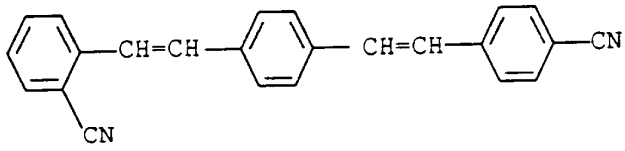
REVENDICATIONS

1.- Mélanges d'agents de blanchiment, contenant 25% en poids à 50% en poids du composé bisstyrylique de formule I



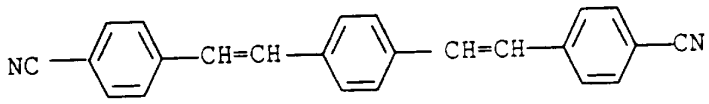
(I),

30 à 60% en poids du composé bisstyrylique de formule II



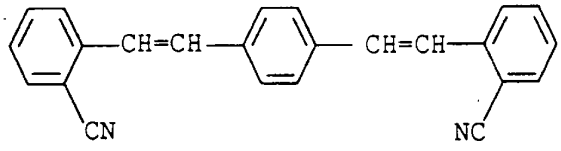
(II)

et 0,5 à 10% en poids du composé bisstyrylique de formule III



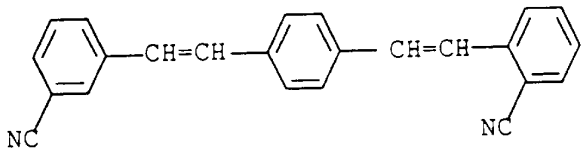
(III),

ainsi, en plus, que 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule IV



(IV)

et/ou 1 à 30% en poids du composé bisstyrylique de formule V



(V),

étant spécifié que les pourcentages en poids indiqués se rapportent chacun au poids total des composés bisstyryliques de formules I à V, la somme des composés bisstyryliques de formules I à V etant égale à 100% en poids, et que les mélanges d'agents de blanchiment contiennent 75 à 100% en poids, par rapport au poids du mélange d'agents de blanchiment, des composés bisstyryliques de formules I à V.

2.- Mélanges d'agents de blanchiment selon la revendication 1, contenant 80 à 100% en poids, par rapport au poids du mélange, des composés bisstyryliques de formules I à V.

3.- Mélanges d'agents de blanchiment selon la revendication 1, contenant 85 à 100% en poids, par rapport au poids du mélange, des composés bisstyryliques de formules I à V.

4.- Mélanges d'agents de blanchiment selon la revendication 1, contenant, chaque fois par rapport au poids total des composés bisstyryliques I à V, 30 à 45% en poids du composé bisstyrylique de formule I, 40 à 50% en poids du composé bisstyrylique de formule II et 0,5 à 5% en poids du composé bisstyrylique de formule III, ainsi, en plus, que 1 à 15% en poids du composé bisstyrylique de formule IV et/ou 1 à 15% en poids du composé bisstyrylique de formule V.

5.- Préparations de blanchiment, contenant de l'eau et, chaque fois par rapport au poids de la préparation, 3 à 25% en poids du mélange d'agents de blanchiment

selon la revendication 1, ainsi que 5 à 60% en poids d'adjuvants.

6.- Utilisation des mélanges d'agents de blanchiment selon la revendication 1 pour le blanchiment optique de matières polymères synthétiques, semi-synthétiques ou naturelles.