

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 86113933.5

⑤① Int. Cl.4: **C11D 3/42** , **C11D 1/835**

⑱ Anmeldetag: 08.10.86

⑳ Priorität: 08.10.85 US 785426

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.04.87 Patentblatt 87/16

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**  
Anmelder: **MOBAY CORPORATION**  
**Mobay Road**  
**Pittsburgh Pennsylvania 15205-9741(US)**

⑦② Erfinder: **Huypen, Josef**  
**28 Homestead Terrace**  
**Scotch Plains, N.J.(US)**  
Erfinder: **Schüssler, Ulrich**  
**Carl-Rumpff-Strasse 65**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

⑦④ Vertreter: **Gremm, Joachim, Dr. et al**  
**Bayer AG Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen, Bayerwerk(DE)**

⑤④ **Waschmittel.**

⑤⑦ Flüssige Waschmittel, die als wesentliche Bestandteile einen Diarylpyrazolinaufheller sowie ein nichtionisches und kationisches Tensid enthalten, ergeben im einstufigen Behandlungsbad ausgezeichnete Aufhelleffekte und einen angenehmen Griff der Ware. Sie sind in dieser Hinsicht herkömmlichem Waschmitteln auf der Basis anionischer Aufheller und Tenside weit überlegen.

**EP 0 218 247 A2**

## Waschmittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Flüssigwaschmittel mit hervorragenden weichmachenden und aufhellenden Effekt, die -im Gegensatz zu den meisten handelsüblichen Waschmitteln -praktisch frei von anionischen Tensiden und anionischen Weißtönern sind.

Wegen des steigenden Anteils an Synthesefasern im Waschgut besteht ein wachsendes Interesse, flüssige Waschmittel herzustellen, die größere Mengen von nichtionischen Tensiden enthalten und denen kationische Weichmacher beigegeben sind, um neben dem Wascheffekt einen Avivageeffekt zu erzielen, der der gewaschenen Wäsche einen weichen Griff und Antistatik verleiht. Diese Formulierungen bieten damit einen Vorteil gegenüber dem üblichen zweistufigen Verfahren, bei dem nach dem Waschgang kationische Weichmacher im Spülbad angewendet werden.

Es ist jedoch bekannt, daß rein nichtionische Formulierungen auf die im Handel befindlichen anionischen Weißtöner einen retardierenden Effekt ausüben, so daß nicht die gleichen Weißeffekte erhalten werden wie in anionisch formulierten Waschmitteln.

Durch die Mitverwendung von kationischen Substanzen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen langkettiger Fettamine oder Amidamine, wird dieses Problem noch verstärkt, da die anionischen Weißtöner durch Salzbildung mit dem quartären Ammoniumsalzen inaktiviert werden und teilweise unlösliche Niederschläge bilden.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden - (vgl. US-A 4 233 167), anstelle der üblichen nur 2 Sulfogruppen enthaltenden Stilben-Weißtöner solche aufhellenden Verbindungen in die Waschmittel einzuarbeiten, die 3 bis 5 Sulfogruppen im Wirkstoffmolekül aufweisen, da sich wegen der höheren Löslichkeit dieser Verbindungen die Bildung von Niederschlägen vermeiden läßt. Es ist jedoch bekannt, daß höher sulfonierte Typen eine geringere Substantivität besitzen und somit die erzielbaren Weißeffekte geringer sind als mit Weißtönern mit zwei Sulfogruppen.

Eine andere Lösung des Problems besteht gemäß EP-A 19 702 in der Verwendung neuartiger, kationischer, auf Baumwolle substantiver Weißtöner, die naturgemäß keine negative Wechselwirkung mit kationischen Weichmachern haben können. Unbefriedigend an diesem Systemen ist jedoch die Tatsache, daß das Waschgut aus anderen Quellen bereits die üblicher weise verwendeten anionischen Weißtönern mitbringt, die dann eine gegenseitige Inaktivierung mit den erfindungsgemäßen kationischen Weißtönern bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man diese Mängel bzw. Nachteile vermieden werden können, wenn man Waschmittel verwendet, die im wesentlichen frei von den obengenannten anionischen Weißtönern und Hilfsmitteln sind, und neben anderen üblichen Zusatzstoffen als charakteristische Bestandteile

a) einem Weißtöner auf Basis von 1,3-Diarylpyrazolinen

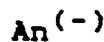
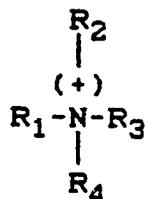
b) ein nichtionisches Tensid und

c) ein kationisches Tensid als Weichmacher enthalten.

Der Begriff "Waschmittel" ist im Rahmen dieser Erfindung im weitesten Sinne zu verstehen. Er umfaßt sowohl Reinigungsmittel verschiedenster Art als auch Gewebe und Haushaltswaschmittel sowie Wäschennachbehandlungsmittel. Bevorzugt ist die Verwendung als "einstufiges" Haushaltswasch- und spülmittel.

Als nicht-ionische Tenside kommen handelsübliche Produkte in Betracht, z.B. die Additionsprodukte von Ethylenoxid mit höheren aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 50 und C-Atomen, Polyoxyalkylenester organischer Säuren wie höherer Fettsäuren, Harzsäuren, Tallölsäuren und Säuren der Oxydationsprodukte des Erdöls, sowie Alkylenoxidaddukte höherer Fettsäureamide, wobei der Fettsäureteil in der Regel 8 bis 22 C-Atome aufweist und mit 10 bis 50 Mol Ethylenoxid kondensiert ist.

Geeignete kationische Textilweichmacher sind besonders quartäre Derivate des Ammoniaks mit 2 langkettigen aliphatischen Resten, der Formel



45

worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Alkenylgruppe und

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder -gemeinsam -den Rest eines unter Einschluß des N-Atoms gebildeten gesättigten Heterocyclus (z.B. Imidazolin) und An<sup>(-)</sup> ein Anion bedeuten,

wie z.B. das 1-Methyl-1-oleylamidoethyl-2-oleylimidazolinium .X<sup>(+)</sup>, das 1-Methyl-1-talgamidoethyl-2-talg-imidazolinium .X<sup>(+)</sup> und das Di-talg-dimethylammionium .X<sup>(+)</sup> (X<sup>(+)</sup> = vorzugsweise Cl<sup>(+)</sup>).

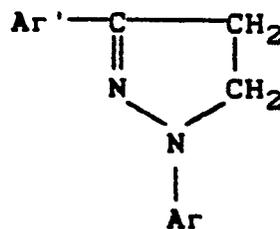
Das flüssige Medium für die erfindungsgemäßen Waschmittel ist wässrig und kann aus Wasser allein oder aus Wasser und zusätzlichen Lösungsmitteln für gewisse Zusätze bestehen. Die zusätzlichen Lösungsmittel können bis zu 20, vorzugsweise bis 15 % des gesamten Lösungsmittelanteils ausmachen. Als solche kommen in Betracht: niedrige Alkanole oder ein niedriges Diol oder Polyol.

Das erfindungsgemäße flüssige Waschmittel kann im übrigen übliche Zusätze enthalten, wie Schmutzsuspendiermittel oder Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Konservierungsmittel, und Parfüme. Diese werden selbstverständlich so gewählt, daß sie mit den Hauptkomponenten des Waschmittels verträglich sind.

Die nicht-ionogenen Tenside werden in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20-60 Gew.-% eingesetzt. Die Konzentration des Textilweichmachers beträgt 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%. Das wässrige Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, das noch mono-, di- und mehrwertige Alkohole und ähnliche Lösungsmittel enthalten kann, ist mit 5 bis 60 Gew.-% vertreten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Weißtöner werden in Mengen von 0,005 bis 1 % oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels zugesetzt. Wasch-/Behandlungsflotten, die das beanspruchte Waschmittel enthalten, verleihen beim Waschen von Textilien aus vorzugsweise Cellulose-und/oder Polyamidfasern, diesen einen brillanten Aspekt und einen angenehmen Griff.

Die optischen Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline weisen nachstehende Formel auf:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine 4-Alkyloxycarbonyl-, Alkylsulfonyl- oder gegebenenfalls durch Alkyl-substituierte 4-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine 4-Chlor- oder 3,4-Dichlorphenylgruppe darstellt (Alkyl = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl).

Vorzugsweise sind die einzusetzenden Aufheller frei von ionischen Gruppen. Sie sind im allgemeinen bekannt und beispielsweise in folgender Patentliteratur beschrieben:

GB 669 589, 669 490, 669 591, 883 826, US 2 879 174,

DE 1 023 445, 1 104 483, 1 080 963, CH 415 535,

FR 1 354 629, BE 629 875.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann in weichem oder hartem Wasser bei höherer Temperatur zur Anwendung gelangen.

Die Waschbehandlung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt: Die Textilien werden während 1 bis 30 Minuten bei 20 bis 100°C in einem Waschbad behandelt, das 0,1 bis 10 g/kg des Waschmittels enthält. Das Flottenverhältnis kann 1:3 bis 1:50 betragen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

Beispiel

5 Teilen Ditalgfettalkyldimethylammoniumchlorid und

Ein Flüssigwaschmittel wurde wie folgt hergestellt:

ca 71,5 Teilen vollentsalztem Wasser auf 100 aufgefüllt.

0,1 Teile der Weißtöner I-XII wurden in

5

Mit dem so erhaltenen Waschmittel wurde gebleichte Baumwollappen gewaschen. (Ausgangsweißgrad: Weißgrad Berger 70)

5,5 Teilen Ethanol gelöst oder dispergiert und mit

18 Teilen ethoxylierter C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäure (10ÄO)

10

<b>Waschbedingungen:</b>	<b>Temperatur</b>	<b>50° C</b>
	<b>Wasserhärte</b>	<b>0° DH</b>
	<b>Flotte</b>	<b>1:20</b>
	<b>Dosierung</b>	<b>5 g/l</b>
	<b>Waschzeit</b>	<b>15 Min.</b>
	<b>Waschcyclen</b>	<b>3 x und 10 x.</b>

Die gewaschenen Lappen wurden gespült, getrocknet und gebügelt. Die Remission der erhaltenen Weißtönung wurde mit einem Spektralphotometer (FRC3 von Zeiss) gemessen und der Weißgrad nach Berger berechnet.

25

Folgende Werte wurden erhalten:

Vers.-Nr.	Weißtöner	Konzentration	Weißgrad Berger	
			3 x	10 x
1	I	0,1 %	102	108
2	II	0,1 %	109	118
3	III	0,1 %	119	124
4	IV	0,1 %	108	114
5	V	0,1 %	119	123
6	VI	0,1 %	115	122
7	VII	0,1 %	126	132
8	VIII	0,1 %	118	125
9	IX	0,1 %	119	127
10	X	0,1 %	131	135
11	XI	0,1 %	126	127
12	XII	0,1 %	128	129

Die oben genannten Weißtöner besitzen folgende Formeln:

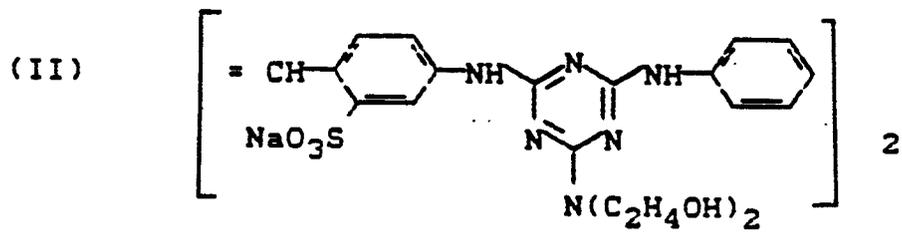
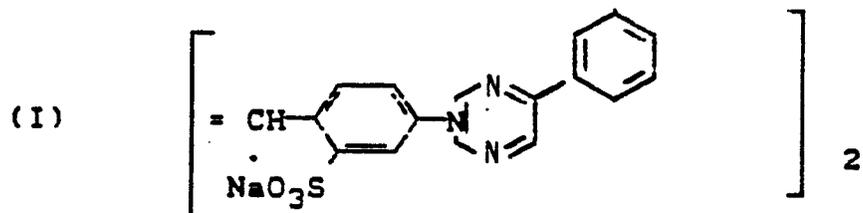
55

5

10

15

20



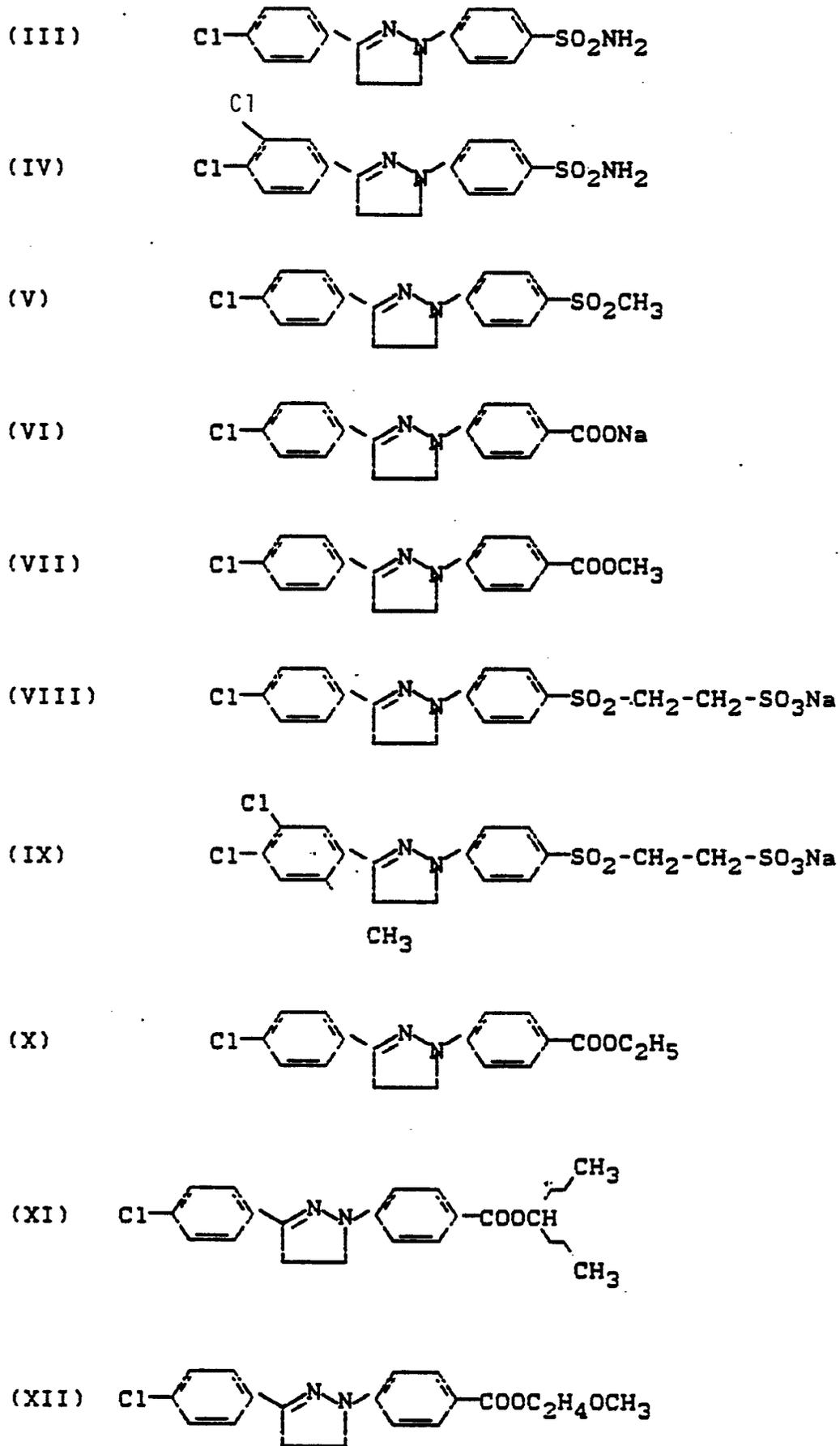
40

45

50

55

5



**Ergebnis:**

Aus der oben aufgeführten Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Pyrazolinweißtöner III-XIII in Gegenwart von kationischen Weichmachern stärkere Aufhelleffekte ergeben als die üblicherweise verwendeten anionischen Stilbenaufheller I und II.

**Vergleichsbeispiel:**

Ein nichtionisch/anionisches Flüssigwaschmittel wurde wie folgt hergestellt:

5 Zu 12 Teilen eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohols (ca. 7,9 Mol Ethylenoxid) wird 1 Teil einer 10 %igen Dispersion der Weißtöner I-IX zugeben.

Diese Mischung wurde nach Zugabe von

2 Teilen Triethanolamin

10 11 Teilen Ethanol

47 Teilen vollentsalzten Wasser und

20 Teilen linearen Alkansulfonat (als Triethanolaminsalz)

15 durch Rühren homogenisiert.

Die Wäsche erfolgte wie in dem vorstehenden erfindungsgemäßen Beispiel.

20 Folgende Werte wurden dabei erhalten:

Vers.-Nr.	Weißtöner	Konzentration	Weißgrad Berger	
			3 x	10 x
1	I	0,1 %	111	116
2	II	0,1 %	118	128
3	III	0,1 %	92	94
4	IV	0,1 %	87	89
5	V	0,1 %	87	89
6	VI	0,1 %	86	89
7	VII	0,1 %	96	99
8	VIII	0,1 %	76	81
9	IX	0,1 %	79	83

**Ansprüche**

1. Flüssigwaschmittel, die frei von anionischen Tensiden und anionischen Stilben-Aufhellern sind, enthaltend als charakteristische Bestandteile

a) einen Weißtöner auf Basis von 1,3-Diarylpyrazolinen

b) ein nichtionisches Tensid und

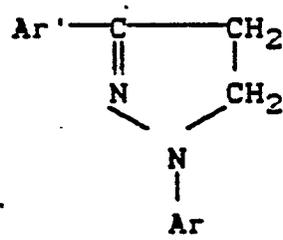
c) ein kationisches Tensid als Weichmacher.

2. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Weißtöner nichtionische Verbindungen sind.

3. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Weißtöner der Formel

50

55



entsprechen, worin

Ar eine 4-Alkyloxycarbonyl-, 4-Alkylsulfonyl-oder 4-Sulfonamidogruppe und

15

Ar' eine 4-Chlor-oder 3,4-Dichlorphenylgruppe bedeuten

20

25

30

35

40

45

50

55

8