

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 317 979
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88119488.0

51

Int. Cl.4: **C11D 3/395 , C11D 3/42**

22

Anmeldetag: 23.11.88

30

Priorität: 26.11.87 CH 4599/87

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

84

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71

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

72

Erfinder: **Eckhardt, Claude, Dr.**
16, Rue des Jonquilles
F-68400 Riedisheim(FR)
Erfinder: **Hefti, Heinz, Dr.**
Fasanenstrasse 2
CH-4153 Reinach(CH)
Erfinder: **Meyer, Hans Rudolf, Dr.**
Bollwerkstrasse 102
CH-4102 Binningen(CH)
Erfinder: **Weber, Kurt, Dr.**
Rennweg 98
CH-4052 Basel(CH)

74

Vertreter: **Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr.**
Sandmair, Dr. Marx
Stuntzstrasse 16
D-8000 München 80(DE)

54

Stabile, optische Aufheller enthaltende Waschmittel.

57

Waschmittel, die neben anorganischen und/oder organischen Persäuren, spezifische Stilben-Verbindungen als optische Aufheller enthalten. Diese Waschmittel sind mehrere Monate stabil und zeigen die üblichen Reinigungseigenschaften schon bei Waschttemperaturen von 20-60 ° C.

EP 0 317 979 A2

Stabile, optische Aufheller enthaltende Waschmittel

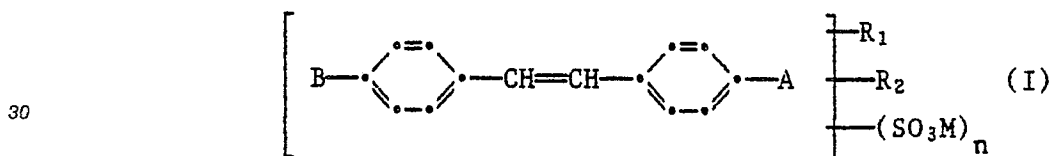
Die Anmeldung betrifft lagerstabile Waschmittel, die neben mindestens einer Persäure oder deren Salze mindestens einen spezifischen optischen Aufheller vom Stilben-Typ enthalten, sowie deren Verwendung zum Waschen von Textilien.

- 5 Begründet durch den gestiegenen Anteil an Kunstfasern bzw. Mischfasern in den heute hergestellten Textilien, dem Wunsch, bunte Wäsche nicht mehr separat zu waschen sowie aus Energie-Sparmassnahmen wird in vielen Ländern die Wäsche nicht bei 90°C-95°C oder beim Kochen sondern bei tieferen Temperaturen gewaschen. Dies führte dazu, dass die bislang meistens in Waschmitteln enthaltenen, als Bleichmittel wirkenden, Perborate durch Hilfsmittel wie z.B. Tetraacetylenhydylendiamin(TAED) aktiviert werden mussten, um akzeptable Bleicheffekte auch bei Waschttemperaturen von 60-80°C zu erlangen. Bei noch tieferen Waschttemperaturen liefern auch die Perborat/Aktivator-Systeme keine befriedigenden Ergebnisse mehr.

- Seit einiger Zeit werden daher Waschmittel beschrieben (DE-OS-27 56 583, EP-A-145 438, GB-2 141 754, GB-2 141 755, US-4 028 263, GB-59 272), die stärkere Bleichmittel wie z.B. Persäuren enthalten. 15 Diese neuen Bleichmittel zeigen einerseits zwar hervorragende Bleicheffekte bei Temperaturen schon ab 20°C, andererseits zerstören sie aber die üblichen in Waschmitteln enthaltenen optischen Aufheller.

- Es wurde nun gefunden, dass spezielle Stilben-Verbindungen überraschenderweise eine ausgezeichnete Stabilität in Waschmitteln aufweisen, die solche starken Bleichmittel enthalten. Unter durchschnittlichen Lagerbedingungen und sogar unter verschärften Bedingungen (Temperaturen über 30°C und Luftfeuchtigkeit über 60 %) sind diese speziellen Stilben-Aufheller im Waschmittel über mehrere Monate vollständig stabil oder werden höchstens in einem für die Praxis nicht störenden Mass abgebaut. 20

- Gegenstand der Anmeldung sind somit lagerstabile Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen oder organischen Persäure oder deren Salze oder Mischungen von Persäuren oder deren Salze sowie 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, 25 dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Stilben-Aufheller der Formel (I)

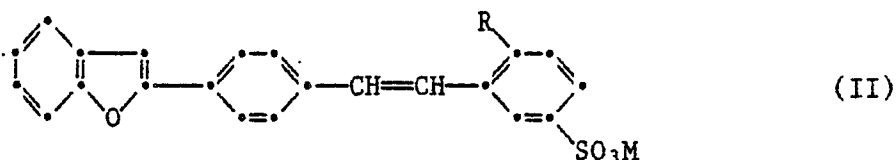


sind, worin

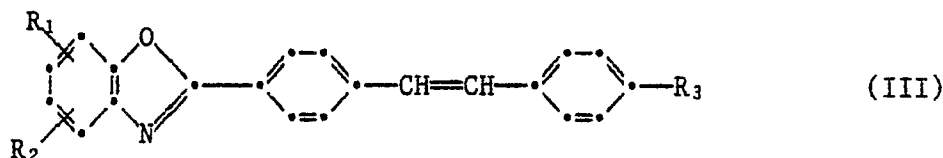
- 35 A = Wasserstoff, -SO₃M, Halogen, Phenyl oder Phenylpyrazolyl-1;
 B = Benzofuranyl-2 falls A Wasserstoff ist,
 2-(Stilbenyl-4)-oxadiazolyl-5 falls A Halogen ist,
 Phenylpyrazolyl-1 falls A Phenylpyrazolyl-1 ist,
 Benzoxazolyl-2 falls A -SO₃M oder Phenyl ist,
 40 Naphthoxazolyl-2 falls A Wasserstoff ist;
 R₁, R₂ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
 M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht-chromophoren Kations und
 n = Null bis 2 bedeuten, wobei die Verbindung der Formel (I) jedoch mindestens eine -SO₃M Gruppe enthält.
 45 M in Formel (I) steht beispielsweise für Erdalkalimetall wie Magnesium oder Calcium, vorzugsweise jedoch Alkalimetall, wie Lithium, Natrium, Kalium und gegebenenfalls substituiertes Ammonium, wie Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanol-ammonium, Mono-, Di- oder Tripropanol-ammonium oder Tri- oder Tetramethyl-ammonium.

Insbesondere enthalten die Waschmittel als Aufheller Verbindungen der Formeln

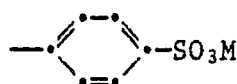
50



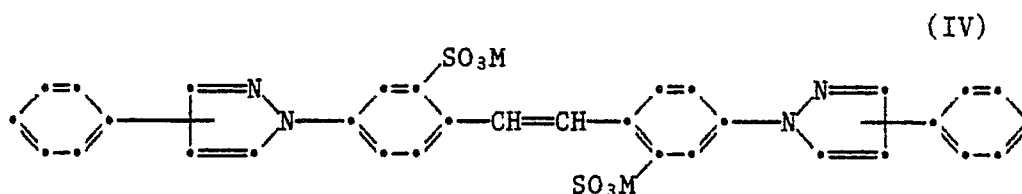
mit R = H oder Halogen und M in der oben angegebenen Bedeutung,



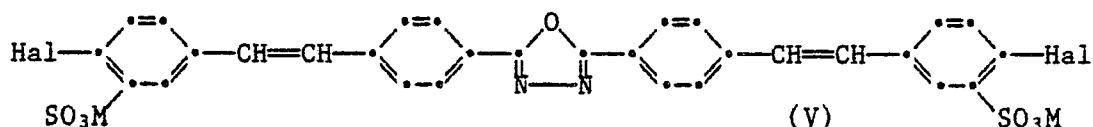
mit R₁, R₂ = H, C₁-C₄-Alkyl und R₃ = -SO₃M oder



und M in der oben angegebenen Bedeutung,



mit M in der oben angegebenen Bedeutung, und/oder



mit M in der oben angegebenen Bedeutung.

All diese optischen Aufheller der Formel I bis V bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Bei den Persäuren bzw. deren Salze handelt es sich um in der Literatur beschriebene oder auf dem Markt befindliche organische oder anorganische Verbindungen die Textilien schon bei Temperaturen ab 20 °C bleichen. Insbesondere sind die organischen Persäuren wie zum Beispiel Mono- oder Polypersäuren mit Alkyl-Ketten von mindestens 3, vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen vor allem jedoch Diperoxydicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure und/oder Diperoxyphthalsäure von Interesse. Es können aber auch sehr wirksame, anorganische Persäuren wie Persulfat und/oder Percarbonat eingesetzt werden. Die einzusetzende Menge an organischen Persäuren liegt vorzugsweise bei 0,5 % bis 10 %, insbesondere 1 % bis 5 % und an anorganischen Persäuren vorzugsweise bei 1 % bis 30 %, insbesondere 10 % bis 20 %, bezogen auf das gesamte Waschmittelgewicht und gegebenenfalls in Kombination mit kleinen Mengen an Verbindungen, die die Bleichwirkung der Persäuren verstärken.

Selbstverständlich können auch Mischungen von organischen und/oder anorganischen Persäuren bzw. -Salzen eingesetzt werden.

Die Zugabe der Persäuren in das Waschmittel erfolgt durch trockenes Mischen z.B. mit Hilfe von automatischen Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschicht-Mischern.

Bei den Waschmitteln handelt es sich um trockene Waschmittel üblicher Zusammensetzungen. In der

Regel enthalten sie neben der erfindungsgemässen Kombination aus Persäure und Aufheller, beispielsweise anionische, nicht-ionogene, amphotere und/oder kationische Tenside, Builder wie z.B. Pentanatriumtripolyphosphat oder Ersatzprodukte wie Phosphonate, Polycarboxylate, Acryl-Malein-Copolymere, Zeolithe, Nitrilotriacetat, Ethylendiaminotetraessigsäure, Schmutzsuspendiermittel wie z.B. Natriumcarboxymethylcellulose, Salze zur Einstellung des pH-Werts wie z.B. Alkali- oder Erdalkalisilikate, Schaum-Regulatoren wie z.B. Seife, Salze zur Einstellung der Sprühtrocknungs- und Granulat-Eigenschaften wie z.B. Natriumsulfat, Parfums, sowie gegebenenfalls antistatische und weichmachende Mittel, Enzyme, Photobleichmittel, Pigmente und/oder Nuancierungsmittel. Selbstverständlich sollen diese Bestandteile gegenüber dem eingesetzten Bleichsystem stabil sein.

Dank der erfindungsgemässen Kombination ist es möglich, Waschmittel anzubieten, die dem üblichen Standard wie z.B. punkto Waschkraft, Fleckenentfernung, Erfrischung des Aussehens der gewaschenen Artikel entsprechen, auch wenn bei Temperaturen von 20°C-60°C gewaschen wird. Vorteilhafterweise können somit Buntwäsche und Weisswäsche unabhängig von der Faser zusammen gewaschen werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Prozent-Angaben sind Gewichtsprocente.

Waschmittelzubereitung

Die Waschmittel der folgenden Beispiele werden nach dem üblichen Verfahren, in zwei Stufen hergestellt:

Zuerst wird ein Granulat A - im folgenden auch als "Basis-Waschmittel A" bezeichnet - durch Trocknung und Granulierung eines Slurry bestehend aus ca. 1 Teil Wasser und 1 Teil Waschmittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 84 g Lineares Dodecylbenzolsulfonat
- 31 g Talgalkohol-tetradecan-äthylenglykoläther (14 AeO)
- 37 g Na-Seife (vorwiegend aus Behen-Säure und C₁₄-C₂₀)
- 458 g Na-Tripolyphosphat
- 79 g Na-Silikat
- 20 g Mg-Silikat
- 12 g Carboxymethylcellulose
- 2 g Äthylendiamin-tetraacetat
- 222 g Na-Sulfat
- 1 g optische Aufheller (FWA) gemäss der Formel (II)-(V).

Zu 500 g dieses Granulats A, das nach der Trocknung eine Restfeuchte von ~5 % aufweist, wird die Persäure B (70 g K-Monopersulfat + 2 mg CuSO₄ wasserfrei) im trockenen Zustand homogen zugemischt.

Lagertest

Proben der so erhaltenen Waschmittel W (Granulat A + Persäure B) werden:

- einerseits zur Kontrolle des Ausgangswertes, sofort durch Extraktion und spektrophotometrische Extinktions-Messung auf den Gehalt an FWA bestimmt, (theoretisch: 0.1 % FWA bezogen auf das Gewicht des Basis-Waschmittels A)
- andererseits in Handels-Waschpulver gerechten Karton-Paketen, d.h. mit Beschichtung, unter ausgewählten und kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Bedingungen während bestimmten Zeit-Perioden gelagert. Nach der Lagerung wird von jedem Waschmittel sofort der Gehalt an FWA bestimmt. Der Unterschied zum Ausgangswert, in Prozent ausgedrückt, ist ein Mass für die Stabilität des FWA gegenüber dem entsprechenden Bleichmittel im Waschpulver.

Die oben erwähnte FWA-Bestimmung wird wie folgt durchgeführt:

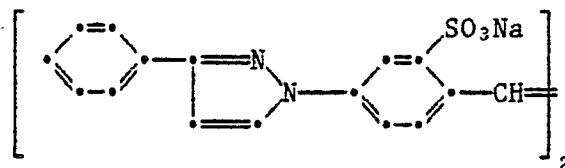
Das Waschpulver wird durch Mahlen gut homogenisiert und 1 g davon wird mit 200 ml Lösungsmittel, bestehend aus 9 Teilen Dimethylsulfoxid und 1 Teil Wasser versetzt, und bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt. Dann wird während 30 Minuten zentrifugiert. Von der so erhaltenen, klaren Lösung wird eine Probe mit einer Pipette in eine 1 cm Quarz-Küvette transferiert und deren Extinktion im UV-Bereich, beim Absorptionsmaximum gegen eine Standard-Lösung des jeweiligen FWA gemessen. Die Extinktion ist der FWA-Konzentration proportional. Die Reproduzierbarkeit der Resultate liegt bei ca. ± 1 %, sofern die Test-Bedingungen genau gleich eingehalten werden.

Beispiel:

Gemäss oben beschriebenen Bedingungen, wird der prozentuale FWA-Verlust bestimmt. Die Lagerung erfolgt in geschlossenem Paket, bei 20 bis 25 °C. Nach 6 Monaten beträgt der FWA-Verlust von:

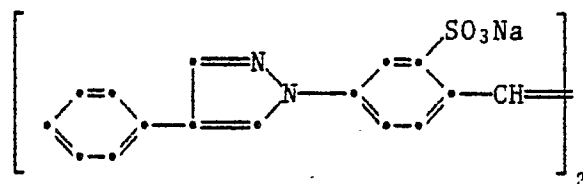
5

10



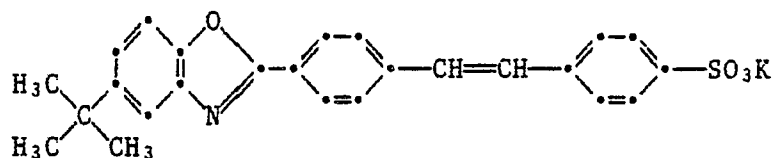
0 %

15



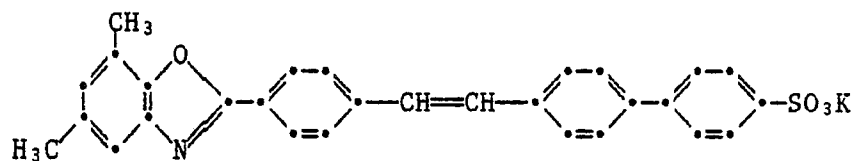
0 %

20



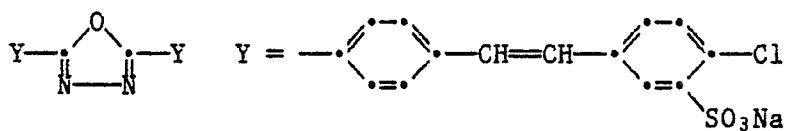
0 %

25



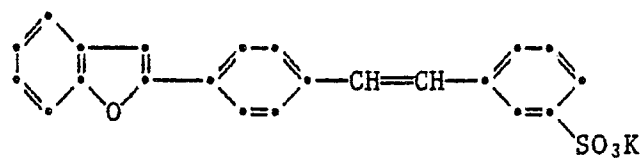
0 %

30



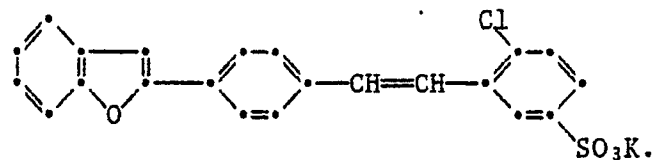
1 %

35



3 %

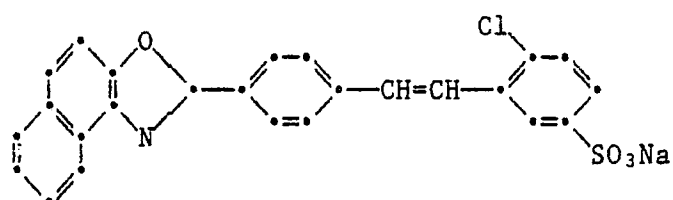
40



3 %

45

50

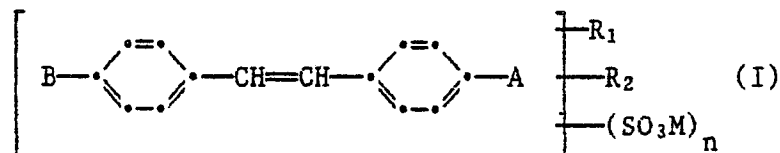


0 %

55

Ansprüche

1. Lagerstabile Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen oder organischen Persäure oder deren Salze oder Mischungen von Persäuren oder deren Salze sowie 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Stilben-Aufheller der Formel (I)



sind, worin

A = Wasserstoff, $-\text{SO}_3\text{M}$, Halogen, Phenyl oder Phenylpyrazolyl-1;

B = Benzofuranyl-2 falls A Wasserstoff ist,
2-(Stilbenyl-4)-oxadiazolyl-5 falls A Halogen ist,
Phenylpyrazolyl-1 falls A Phenylpyrazolyl-1 ist,
Benzoxazolyl-2 falls A $-\text{SO}_3\text{M}$ oder Phenyl ist,
Naphthoxazolyl-2 falls A Wasserstoff ist;

R_1, R_2 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy;

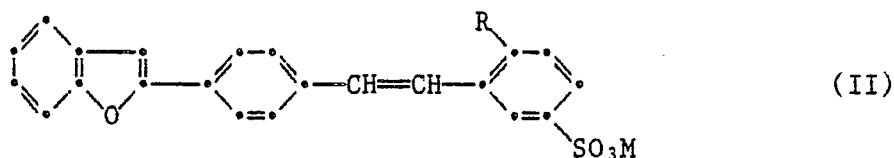
M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = Null bis 2 bedeuten, wobei die Verbindung der Formel (I) jedoch mindestens eine $-\text{SO}_3\text{M}$ Gruppe enthält

2. Mittel nach Anspruch 1, das Persäuren oder deren Salze enthält, die bei einer Temperatur ab 20°C textilmaterial bleichen.

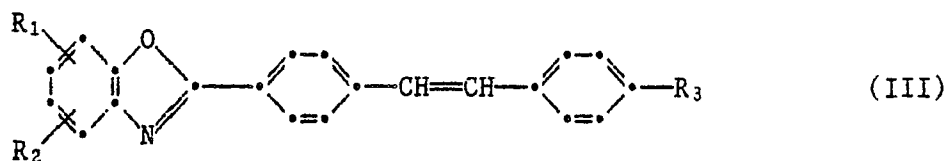
3. Mittel nach Anspruch 2, das als Persäure bzw. -Salze, Diperoxydicarbonsäuren mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 6-12 Kohlenstoffatomen, Persulfat und/oder Percarbonat gegebenenfalls in Kombination mit kleinen Mengen an Verbindungen, die die Bleichwirkung der Persäuren verstärken, enthält.

4. Mittel nach Anspruch 1, das als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel (II)

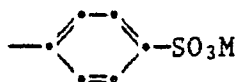


mit $\text{R} = \text{H}$ oder Halogen und M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung enthält.

5. Mittel nach Anspruch 1, das als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel (III)



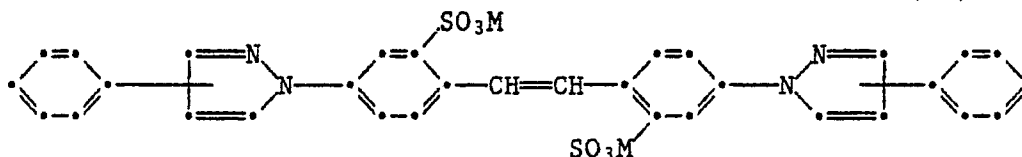
mit $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1$ - C_4 -Alkyl und $\text{R}_3 = -\text{SO}_3\text{M}$ oder



5 und M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung
enthält.

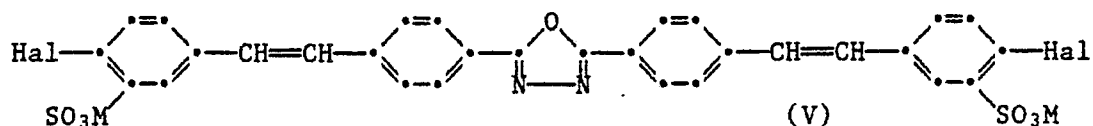
6. Mittel nach Anspruch 1, das als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel (IV)

(IV)



mit M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung
enthält.

7. Mittel nach Anspruch 1, das als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel (V)



mit M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung
enthält.

8. Verwendung der Mittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 zum Waschen von Textilien bei Temperatu-
ren von 20-60 °C.

9. Herstellung der Mittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 durch trockenes Mischen mit Hilfe von
automatischen Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschicht-Mischern.