

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119487.2**

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

22 Anmeldetag: **23.11.88**

30 Priorität: **23.12.87 CH 5027/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26

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: **Reinehr, Dieter, Dr.**
Wolfsheule 10
D-7842 Kandern(DE)
Erfinder: **Eckhardt, Claude, Dr.**
16, Rue des Jonquilles
F-68400 Riedisheim(FR)
Erfinder: **Kaschig, Jürgen, Dr.**
Rötebuckweg 30
D-7800 Freiburg(DE)
Erfinder: **Weber, Kurt, Dr.**
Rennweg 98
CH-4052 Basel(CH)

74 Vertreter: **Sandmair, Kurt, Dr.**
Patentanwälte Schwabe, Sandmair, Marx
Stuntzstrasse 16
D-8000 München 80(DE)

54 **Stabile, optische Aufheller enthaltende Waschmittel.**

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

EP 0 321 715 A2

Stabile, optische Aufheller enthaltende Waschmittel

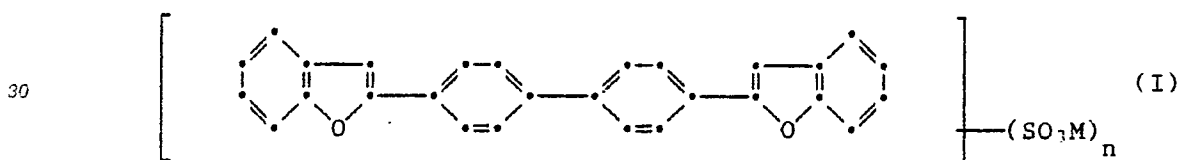
Die Anmeldung betrifft lagerstabile Waschmittel, die neben mindestens einer Persäure oder deren Salze mindestens einen spezifischen optischen Aufheller vom Bis-benzofuranyl-Typ enthalten, sowie deren Herstellung und Verwendung zum Waschen von Textilien.

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 mehr bei 90 °C-95 °C oder beim Kochen sondern bei tieferen Temperaturen gewaschen. Diese führte dazu, dass die bislang meistens in Waschmitteln enthaltenen, als Bleichmittel wirkenden, Perborate durch Hilfsmittel wie z.B. Tetraacetylenhendi-amin (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. Diese neuen Bleichmittel zeigen einerseits zwar hervorragende Bleicheffekte schon bei Temperaturen ab 20 °C, andererseits zerstören sie aber die üblichen in Waschmitteln enthaltenen optischen Aufheller.

Es wurde nun gefunden, dass spezielle Bis-benzofuranyl-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 Bis-benzofuranyl-Aufheller im Waschmittel über mehrere Monate vollständig stabil oder werden höchstens in einem für die Praxis nicht störenden Mass abgebaut.

Gegenstand der Anmeldung sind somit lagerstabile Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen Persäure oder Diperoxydodecandisäure als organische 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, der Formel (I)



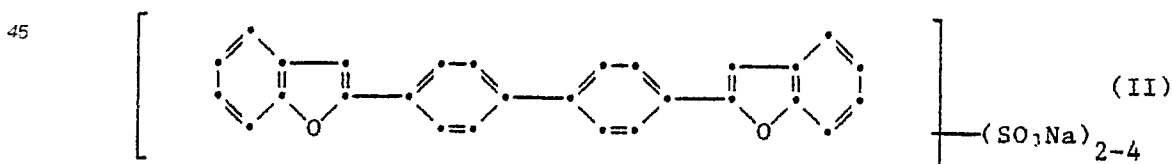
35 worin

M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = 2 bis 4 bedeuten und wobei (I) gegebenenfalls auch mit Resten R = Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist.

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 Formel



50

Diese optischen Aufheller der Formel I und II sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (DE-OS-2 238 734).

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. Als organische Persäure ist Diperoxydodecandisäure (DPDDA) von Interesse. Die einzusetzende Menge an organischer Persäure liegt vorzugsweise bei 0,5 % bis 10 %, insbesondere 1 % bis 5 %. Es können aber auch sehr wirksame, anorganische Persäuren wie Persulfat und/oder Percarbonat eingesetzt werden. Die Mengen anorganischer Persäuren liegt vorzugsweise bei 1 % bis 30 %, insbesondere 10 % bis 20 %, bezogen auf das gesamte Waschmittelgewicht und gegebenenfalls sowie vorteilhaft in Kombination mit kleinen Mengen katalytisch wirkender bivalenter Metall-Salze, wie sie in der US-4 655 782 und US-4 655 953 beschrieben werden. Bevorzugt werden Metallsalze von Kupfer und/oder Mangan verwendet.

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

Die Zugabe der Persäuren in das Waschmittel erfolgt vor allem durch Mischen der Komponenten z.B. mit Hilfe von 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 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 C ₁₄ -C ₂₀)
458 g	Na-Tripolyphosphat
79 g	Na-Silikat
20 g	Mg-Silikat
12 g	Carboxymethylcellulose
2 g	Aethylendiamin-tetraacetat
222 g	Na-Sulfat
1 g	optische Aufheller (FWA) gemäss der Formel (I)-(II).

Zu 500 g dieses Granulats A, das nach der Trocknung eine Restfeuchte von ~5 % aufweist, wird die Persäure B (15 g DPDDA) im trockenen Zustand homogen zugemischt.

Lagertest

Proben des so erhaltenen Waschmittels 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 Granulats A)

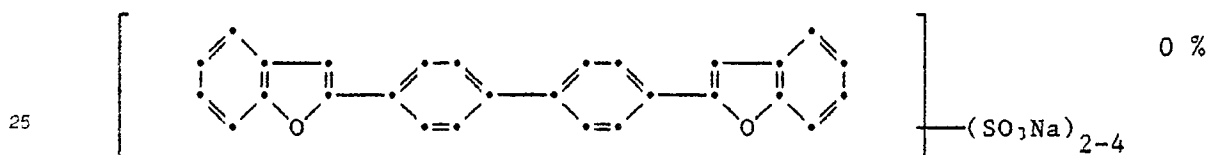
- andererseits in Handels-Waschpulver gerechten Karton-Paketen, d.h. mit Beschichtung, unter ausgewählten und kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Bedingungen während bestimmten Zeit-Perioden gelagert. Nach der Lagerung wird von jedem Waschmittel sofort der Gehalt an FWA bestimmt. Der Unterschied 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. $\pm 1\%$, sofern die Test-Bedingungen genau gleich eingehalten werden.

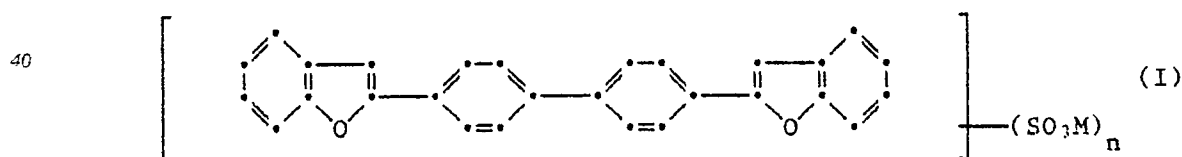
Beispiel :

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:



Ansprüche

1. Lagerstabile Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen Persäure oder Diperoxydecanandisäure als organische 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 der Formel (I)



45 worin

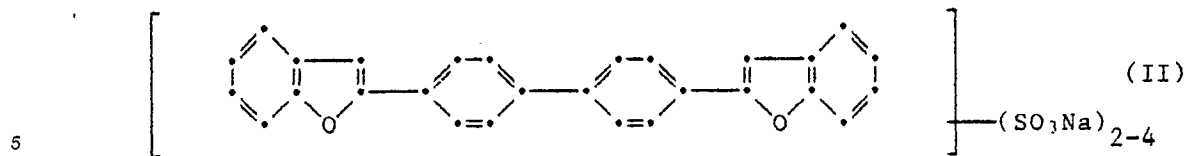
M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = 2 bis 4 bedeuten, und wobei (I) gegebenenfalls auch mit Resten R = Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist.

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. -Salz, Persulfat und/oder Percarbonat mit Katalysator-Zusatz enthält.

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



enthält.

5. Verwendung der Waschmittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 4 zum Waschen von Textilien bei
10 Temperaturen von 20-60 ° C.

6. Herstellung der Waschmittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 4 durch Mischen der Komponenten mit
Hilfe von Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschicht-Mischern.

15

20

25

30

35

40

45

50

55