

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 322 564 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **15.06.94** 51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/395, C11D 3/42**
- 21 Anmeldenummer: **88119486.4**
- 22 Anmeldetag: **23.11.88**

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

30 Priorität: **23.12.87 CH 5009/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.07.89 Patentblatt 89/27

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
15.06.94 Patentblatt 94/24

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

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 002 746 EP-A- 0 214 789
EP-A- 0 317 979 CH-A- 603 733
CH-B- 610 478 CH-B- 612 817
US-A- 4 028 263

**Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemi-
stry , 5th ed., vol. A8, pp. 360-362**

73 Patentinhaber: **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: **Schwabe - Sandmair - Marx**
Stuntzstrasse 16
D-81677 München (DE)

EP 0 322 564 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

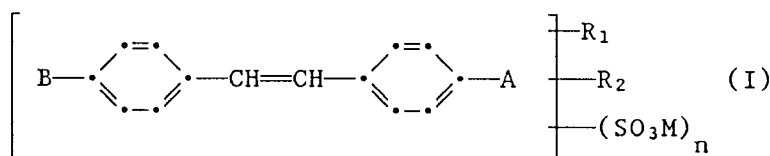
Begründet durch den gestiegenen Anteil an Kunstfasern bzw. Mischfasern in den heute hergestellten Textilien, dem Wunsch, bunte Wäsche nicht mehr separat zu waschen sowie aus Energie-Sparmassnahmen wird in vielen Ländern die Wäsche nicht mehr bei 90 °C-95 °C oder beim Kochen sondern bei tieferen Temperaturen gewaschen. Dies führte dazu, dass die bislang meistens in Waschmitteln enthaltenen, als Bleichmittel wirkenden, Perborate durch Hilfsmittel wie z.B. Tetraacetylenylendiamin (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 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.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lagerstabile trockene Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer organischen Persäure oder deren Salze oder deren Mischungen mit anderen Persäuren oder deren Salze sowie einen optischen Aufheller oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- a) Diperoxydodecandisäure als organische Persäure und
- b) 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, der Formel (I)

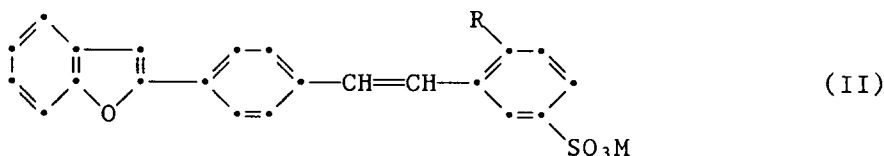


enthalten, worin

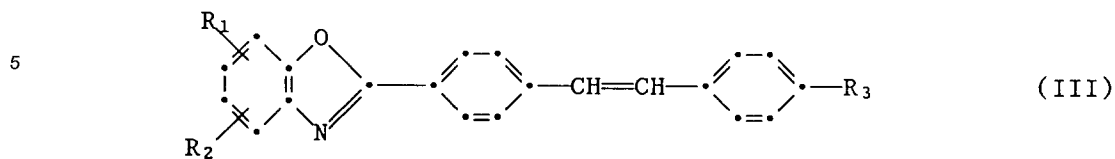
- A Wasserstoff, -SO₃M, Halogen, Phenyl oder Phenylpyrazolyl-1;
- B Benzofuranyl-2, falls A Wasserstoff ist, 2-(Stilbenyl-4)-oxadiazolyl-5, falls A Halogen ist, Phenylpyrazolyl-1, falls A Phenylpyrazolyl-1 ist, Benzoxazolyl-2, falls A -SO₃M oder Phenyl oder Naphthoxazolyl-2, falls A Wasserstoff ist;
- R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy sind;
- M Wasserstoff oder ein Aequivalent eines nicht chromophoren Kations ist und
- n Null bis 2 bedeutet, wobei die Verbindung der Formel (I) jedoch mindestens eine -SO₃M Gruppe enthält.

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.

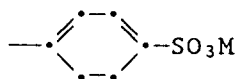
Insbesondere enthalten die Waschmittel als Aufheller Verbindungen der Formeln



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



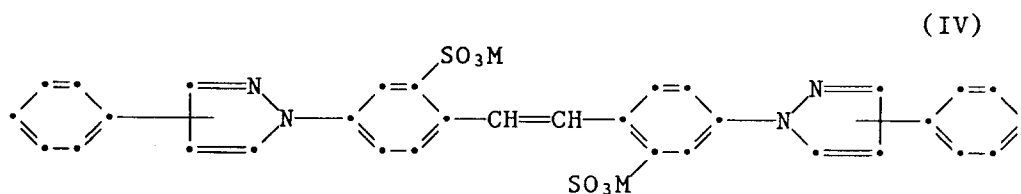
10 mit R₁, R₂ = H, C₁-C₄-Alkyl und R₃ = -SO₃M oder



15

und
M in der oben angegebenen Bedeutung,

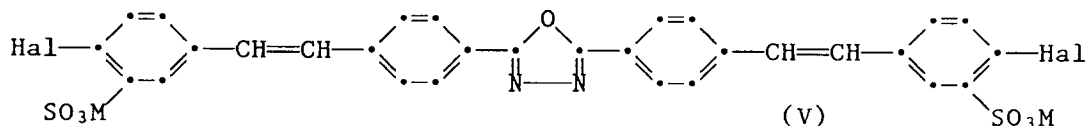
20



25

mit M in der oben angegebenen Bedeutung,
und/oder

30



35

mit M in der oben angegebenen Bedeutung.

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

40

Bei den Persäuren bzw. deren Salzen handelt es sich um in der Literatur beschriebene oder auf dem Markt befindliche organische oder anorganische Verbindungen, die vorzugsweise Textilien schon bei Temperaturen ab 20 °C bleichen. Als organische Persäure kommt Diperoxydodecandisäure (DPDDA) in Frage. 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 Menge dieser anorganischen Persäuren liegt vorzugsweise bei 1 % bis 20 %, insbesondere 10 % bis 20 %, bezogen auf das gesamte Waschmittelgewicht. Gegebenenfalls und vorteilhaft werden sie 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 verwendet. Bevorzugt werden Metallsalze von Kupfer und/oder Mangan eingesetzt.

45

Selbstverständlich können auch Mischungen der organischen und anorganischen Persäuren bzw. -Salze oder nur Mischungen der anorganischen Persäuren eingesetzt werden.

50

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

55

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.

5 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.

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

Waschmittelzubereitung

15 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)
20 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
25 2 g	Aethylendiamin-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 (15 g DPDDA) im trockenen Zustand homogen zugemischt.

Lagertest

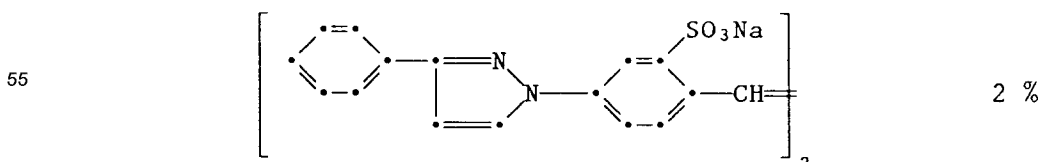
Proben des so erhaltenen Waschmittels W (Granulat A + Persäure B) werden:

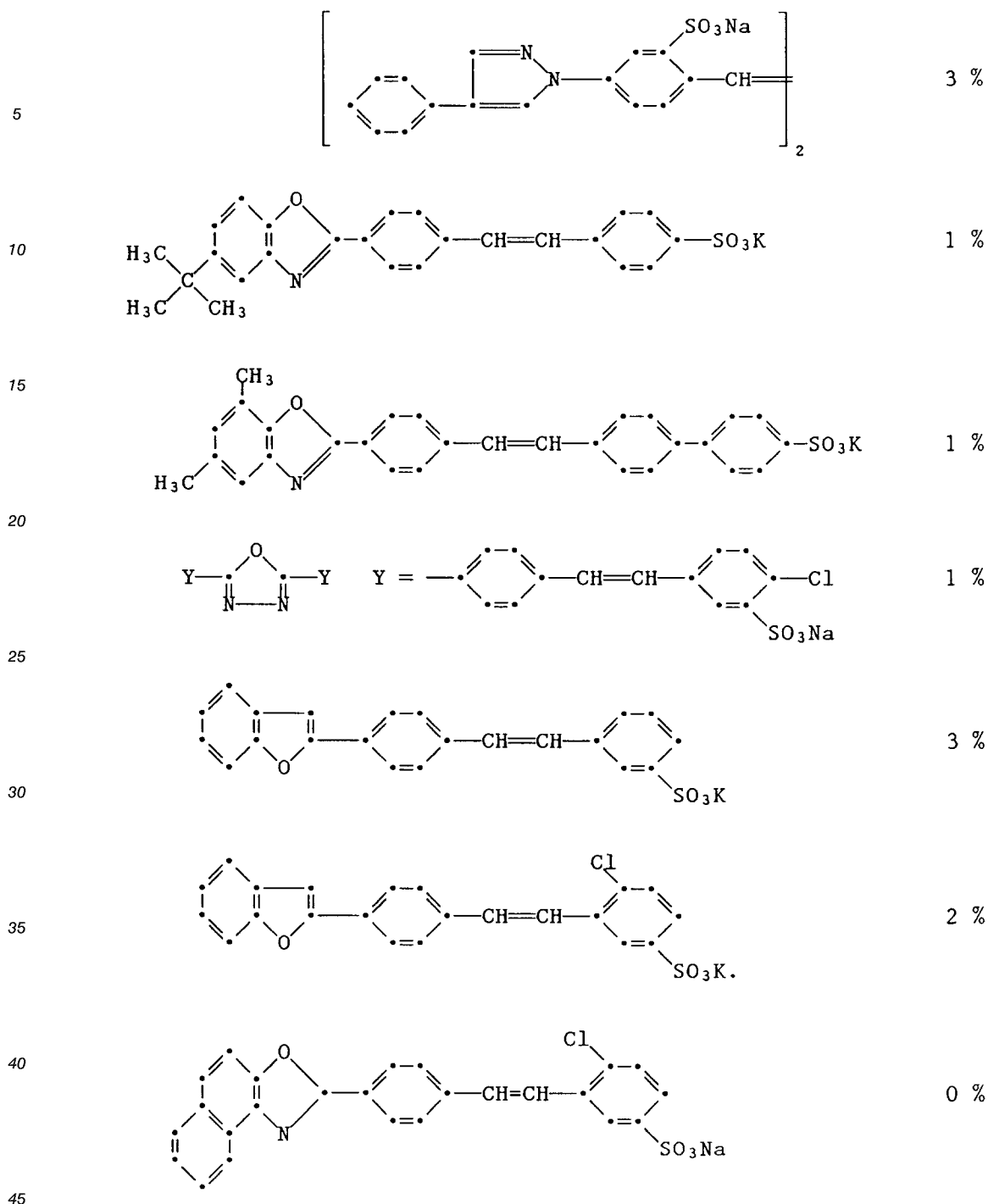
- 35 - einerseits zur Kontrolle des Ausgangswertes, sofort durch Extraktion und spektrophotometrische Extinktions-Messung auf den Gehalt an FWA bestimmt, (theoretisch: 0.1 % FWA bezogen auf das Gewicht des Granulats A)
- 40 - andererseits in Handels-Waschpulver gerechten Karton-Paketen, d.h. mit Beschichtung, 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 45 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.

50 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:

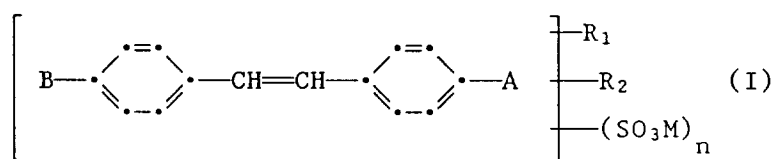




Patentansprüche

- 50 **1.** Lagerstabile trockene Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer organischen Persäure oder deren Salze oder deren Mischungen mit anderen Persäuren oder deren Salze sowie einen optischen Aufheller oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 55 a) Diperoxydodecandisäure als organische Persäure und
 b) 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, der Formel (I)

5

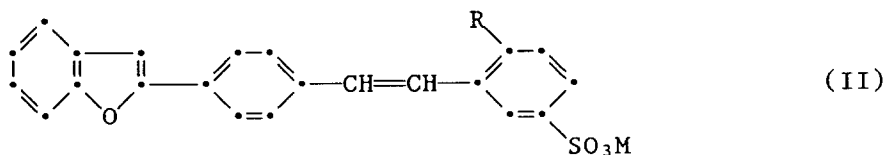


enthalten, worin

- 10 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 oder Naphthoxazolyl-2, falls A Wasserstoff ist;
 R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy sind;
 15 M Wasserstoff oder ein Aequivalent eines nicht chromophoren Kations ist und
 n Null bis 2 bedeutet, wobei die Verbindung der Formel (I) jedoch mindestens eine $-\text{SO}_3\text{M}$ Gruppe enthält.

- 20 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 weitere Persäure bzw. -Salz Persulfat und/oder Percarbonat mit Katalysator-Zusatz enthält.
 25 4. Mittel nach Anspruch 1, das als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel (II)

30

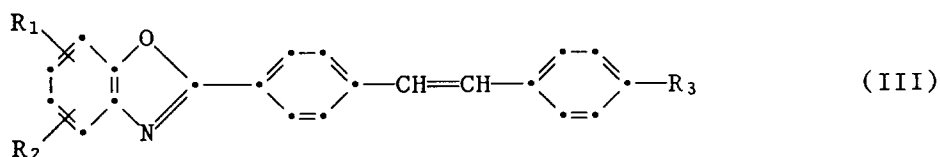


mit R = H oder Halogen und M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung enthält.

35

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

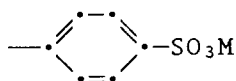
40



45

mit R₁, R₂ = H, C₁-C₄-Alkyl und R₃ = $-\text{SO}_3\text{M}$ oder

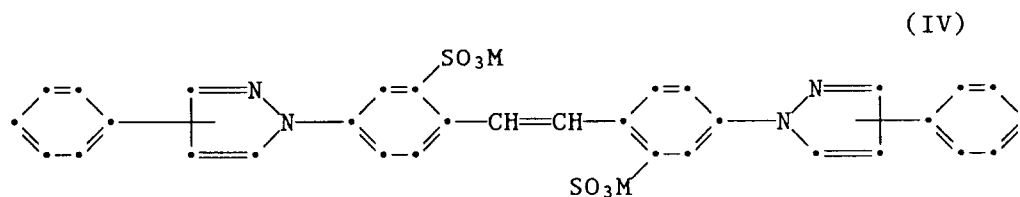
50



und
 M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung
 enthält.

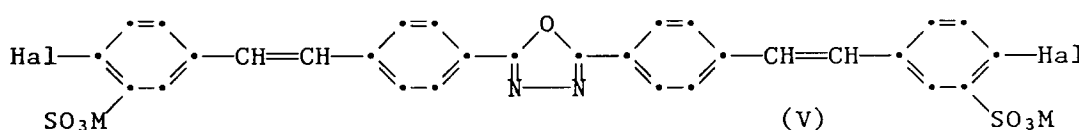
55

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

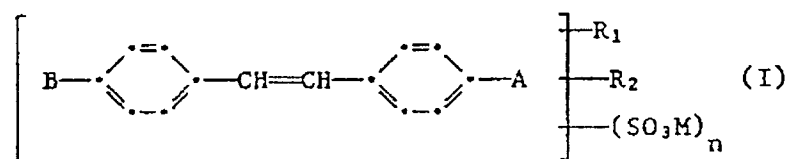


mit M in der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung enthält.

8. Verwendung der Mittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 zum Waschen von Textilien bei Temperaturen von 20-60 °C.
9. Herstellung der Mittel gemäss den Ansprüchen 1 bis 7 durch trockenenes Mischen mit Hilfe von automatischen Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschicht-Mischern.

Claims

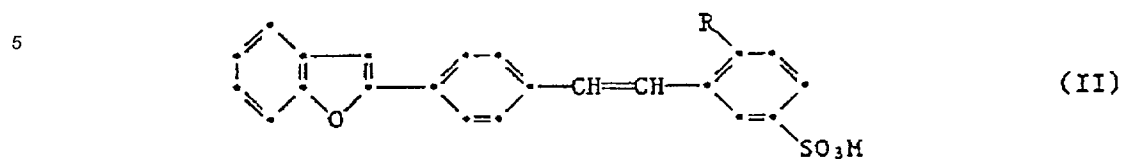
1. A storage-stable dry detergent comprising 0.5 to 30% of an organic peracid or salts thereof or mixtures thereof with other peracids or salts thereof, and a fluorescent whitening agent or a mixture of fluorescent whitening agents, which contains
- diperoxydodecanedioic acid as the organic peracid and
 - 0.03% to 0.5% of a fluorescent whitening agent or a mixture of fluorescent whitening agents of the formula (I)



in which A is hydrogen, $-SO_3M$, halogen, phenyl or phenylpyrazol-1-yl; B is benzofuran-2-yl if A is hydrogen, 2-(stilben-4-yl)-oxadiazol-5-yl if A is halogen, phenylpyrazol-1-yl if A is phenylpyrazol-1-yl, benzoxazol-2-yl if A is $-SO_3M$ or phenyl, or naphthoxazol-2-yl if A is hydrogen; R_1 and R_2 independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_4 alkoxy; M is hydrogen or one equivalent of a non-chromophoric cation and n is zero to 2, but where the compound of the formula (I) contains at least one $-SO_3M$ group.

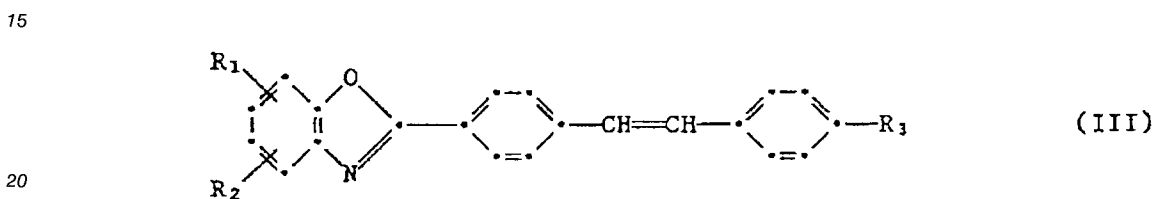
2. A detergent according to claim 1, which contains peracids or salts thereof which bleach textile material at a temperature from 20 °C.
3. A detergent according to claim 2, which contains, as a further peracid or peracid salt, a persulfate and/or a percarbonate with the addition of a catalyst.

4. A detergent according to claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (II)



10 in which R is H or halogen and M is as defined in claim 1.

5. A detergent as claimed in claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (III)

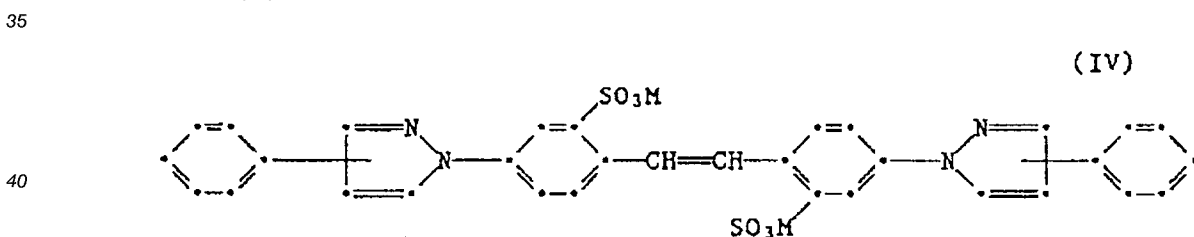


25 in which R₁ and R₂ are H or C₁-C₄alkyl, R₃ is -SO₃M or -SO₃M or



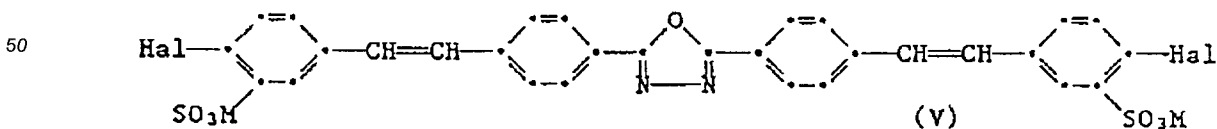
and M is as defined in claim 1.

6. A detergent as claimed in claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (IV)



45 in which M is as defined in claim 1.

7. A detergent according to claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (V)



in which M is as defined in claim 1.

8. The use of a detergent according to any one of claims 1 to 7 for washing textiles at temperatures of 20-60 °C.

9. The preparation of a detergent according to any one of claims 1 to 7 by dry mixing with the aid of automatic screw metering systems and/or fluidized bed mixers.

Revendications

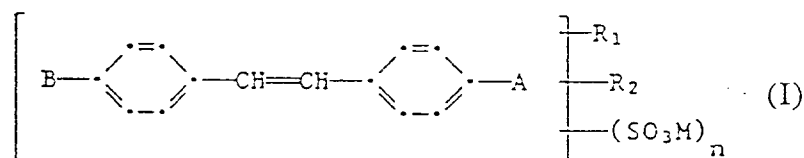
5

1. Détergents secs stables contenant 0,5 à 30 % d'un peracide organique ou de ses sels conjugués ou des mélanges de ceux-ci avec d'autres peracides ou leur sels, ainsi qu'un azurant optique ou un mélange d'azurants optiques, caractérisés en ce qu'ils contiennent

10

- a) comme peracide organique, 0,5 à 30 % d'acide diperoxydodécanedioïque ou de ses sels ou 0,5 à 30 % de mélanges d'acide diperoxydodécanedioïque ou de ses sels avec d'autres peracides et leurs sels, et
 b) 0,03 % à 0,5 % d'un azurant optique ou d'un mélange d'azurants optiques de formule (I)

15



20

dans laquelle

A représente un atome d'hydrogène ou halogène, un groupe -SO₃M, phényle ou phénylpyrazolyle-1;

B représente un groupe benzofuranyle, dans le cas où A est un atome d'hydrogène,

25

un groupe 2-(stilbényl-4)-oxadiazolyle-5, dans le cas où A est un halogène,

un groupe phénylpyrazolyle-1, dans le cas où A est un résidu phénylpyrazolyle-1,

un groupe benzoxazolyle-2, dans le cas où A est un groupe SO₃M ou phényle,

un groupe naphtoxazolyle-2, dans le cas où A est un atome d'hydrogène;

30

R₁ et R₂ représentent, indépendamment un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alkoxy en C₁-C₄;

M représente un atome d'hydrogène ou un équivalent d'un cation non chromophore et

n est un nombre entier compris entre 0 et 2, le composé de formule (I) contenant toutefois au moins un groupe SO₃M.

35

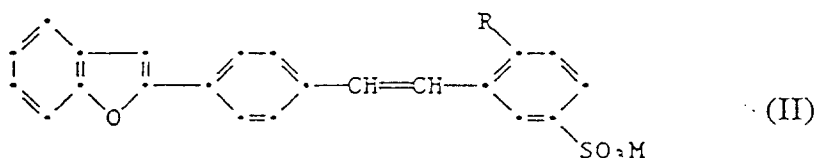
2. Détergent conforme à la revendication 1, contenant des peracides ou leurs sels ayant un effet blanchissant des textiles à partir d'une température de 20 °C.

3. Détergent conforme à la revendication 2, contenant comme autre peracide ou autre sel de peracide du persulfate et/ou du percarbonate additionné de catalyseur.

40

4. Détergent conforme à la revendication 1, contenant comme azurant optique un composé de formule (II)

45



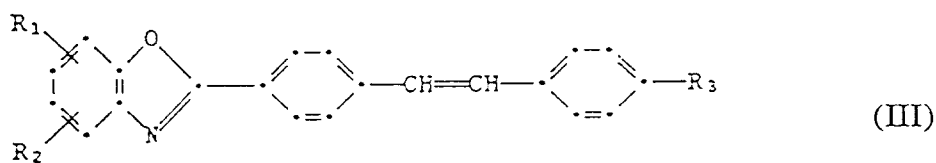
50

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou halogène et M a la signification indiquée dans la revendication 1.

5. Détergent conforme à la revendication 1, contenant comme azurant optique un composé de formule (III)

55

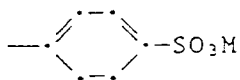
5



10

dans laquelle R₁, R₂ représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, et R₃ représente un groupe SO₃M ou

15

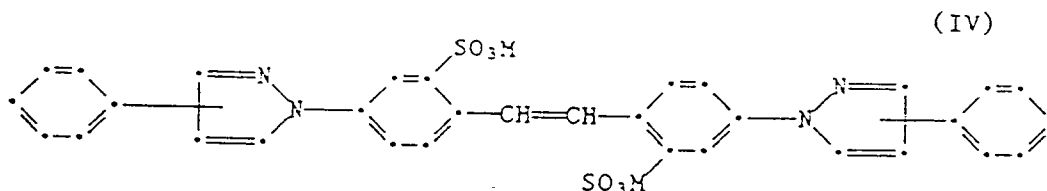


et M à la signification indiquée dans la revendication 1.

20

6. Détergent conforme à la revendication 1, contenant comme azurant optique un composé de formule (IV)

25

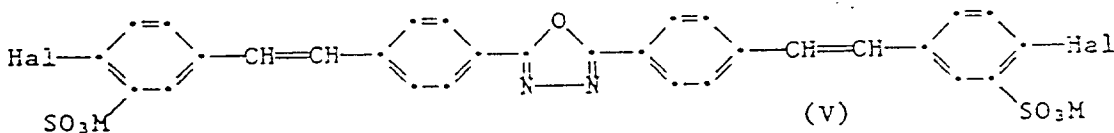


30

dans laquelle M a la signification indiquée dans la revendication 1.

7. Détergent conforme à la revendication 1, contenant comme azurant optique un composé de formule (V)

35



40

dans laquelle M a la signification indiquée dans la revendication 1.

8. Emploi des détergents conformes aux revendications 1 à 7 pour le lavage de textiles à des températures comprises entre 20 et 60 °C.

45

9. Préparation des détergents conformes aux revendications 1 à 7 par mélangeage à l'état sec des composants à l'aide de systèmes doseurs à vis sans fin et/ou de mélangeurs à lit fluidisé.

50

55