12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89810494.8

22 Anmeldetag: 29.06.89

(s) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 11 D 3/42** C 11 D 3/37

(30) Priorität: 08.07.88 CH 2618/88

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.01.90 Patentblatt 90/02

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE ES FR GB IT LI NL Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel (CH)

@ Erfinder: Jöllenbeck, Martin, Dr. **Guntramstrasse 39** D-7800 Freiburg (DE)

> Eckhardt, Claude, Dr. 16, Rue des Jonquilles F-68400 Riedisheim (FR)

- 64 Optische Aufheller enthaltende Flüssigwaschmittel.
- Beschrieben werden neue lagerstabile Flüssigwaschmittel, die
- 0,001 % bis 0,2 % mindestens eines wasserunlösichen oder schwerlöslichen optischen Aufhellers,
- 0,001 % bis 0,2 % mindestens eines Polymers und/oder Copolymers und
- 0,2 % bis 5 % mindestens einer hochdispersen Kieselsäure enthalten, sowie deren Herstellung mit Hilfe einer wässrigen Dispersion die den optischen Aufheller und die Polymerbestandteile enthält und deren Verwendung. Bei der Gewebereinigung mittels der erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel werden keine hellen Flecken gebildet.

### Beschreibung

### Optische Aufheller enthaltende Flüssigwaschmittel

Die vorliegende Anmeldung betrifft lagerstabile Flüssigwaschmittel, eine wässrige Aufhellerdispersion sowie deren Verwendung zur Herstellung dieser Flüssigwaschmittel.

Die Verwendung von optischen Aufhellern in flüssigen Waschmitteln ist allgemein bekannt. Sie ziehen während der Behandlung auf das Waschgut auf und führen durch ihre spezielle Lichtabsorption/Emissionseigenschaft zu einer Erhaltung, bzw. Verbesserung des ursprünglichen Weissgrades.

Dieser Effekt ist aber auch verantwortlich für das Auftreten von hellen Flecken wenn Textilgewebe z.B. bei einer Vorbehandlung direkt mit dem konzentrierten flüssigen Waschmittel in Kontakt gerät. In der EP-A-167 205 wird zur Lösung dieses Problems daher vorgeschlagen, monosulfonierte Stilbentriazolyl-, -triazin- oder Distyrylbiphenyl-Aufheller zu verwenden.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass die Bildung von hellen Flecken, bei gleichzeitiger Steigerung der Waschmittelstabilität und weiterhin ausgezeichneter Aufhellwirkung, verhindert werden kann, wenn eine wässrige Dispersion a), die bestimmte optische Aufheller sowie Polymer und/oder Copolymer enthält, und zusätzlich noch hochdisperse Kieselsäure in flüssige Waschmittel eingearbeitet werden.

Gegenstand der Anmeldung sind somit Flüssigwaschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- 0,001 % bis 0,2 %, vorzugsweise 0,01 % bis 0,1 % mindestens eines wasserunlöslichen oder schwerlöslichen optischen Aufhellers,
- 0,001 % bis 0,2 %, vorzugsweise 0,01 % bis 0,1 % mindestens eines Polymers und/oder Copolymers und 0,2 % bis 5 %, vorzugsweise 0,5 bis 4 %, insbesondere 0,5 bis 1,5 % mindestens einer hochdispersen Kieselsäure

bezogen auf das Flüssigwaschmittel enthalten.

Als wasserunlösliche oder schwerlösliche optische Aufheller enthalten die Flüssigwaschmittel z.B. Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen der Formeln

25

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

worin

 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  = unabhängig voneinander H, Hal oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$ ,  $R_4$  zusammen je einen Cyclohexanrest bilden,

45  $R_5 = NH-(C_1-C_4)Alkyl$  oder einen 4-Morpholinrest,

n = 1 oder 2

m = 0 oder 1 und

M<sup>⊕</sup> = salzbildendes Kation

bedeutet.

insbesondere werden Disulfonsäureaufheller der Formel (VI)

60 verwendet, worin

 $R_7$ ,  $R_6 = H$ , Cl, F,  $CH_3$ 

 $M^{\oplus} = H$ , Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, HN(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>

65

50

HN , 
$$H_2N(CH_2-CH_2OH)_2$$
,

10

15

20

25

30

40

45

60

65

H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>N-CH<sub>3</sub> n = 1 oder 2 bedeutet.

Vor allem aber Disulfonsäureaufheller der Formel (VII) oder (VIII)

$$R_{7} - \begin{array}{c} & & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

sowie Mischungen von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Teilen der Verbindungen der Formel (VII) mit 10 bis 1, vorzugsweise 5 bis 1 Teilen der Verbindungen der Formel (VIII) worin  $R_7 = H$ , CI, F, CH<sub>3</sub> ist und  $M^{\oplus}$  die oben angegebene Bedeutung hat.

Als Polymere enthalten die Flüssigwaschmittel vorallem Vinylpyrrolidonpolymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 bis 1000000, vorzugweise 35000 bis 800000 und insbesondere 35000 bis 50000 bzw. 600000 bis 800000;

als Copolymere (Polymerisationsprodukt aus mindestens 2 verschiedenen Monomeren) kommen vorallem 1:4 bis 4:1, vorzugsweise 4:1 bis 1:1, insbesondere 3:2 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren oder 1:1 Copolymere aus Vinylpyrrolidon/3-Vinylpropionsäuremonomeren in Betracht. Diese weisen ein mittleres Molekulargewicht von 20000 bis 100000 vorzugsweise 45000 bis 75000, insbesondere 60000 auf.

Es können auch Mischungen der Polymere und Copolymere untereinander eingesetzt werden.

Durch das Vorhandensein der Polymere und Copolymere in den Flüssigwaschmitteln wird die durch die Aufheller hervorgerufene Tendenz zur Bildung von hellen Flecken (Spotting Effekt) verhindert oder zumindest

Als weitere erfindungswesentliche Komponente enthält das Flüssigwaschmittel vorzugsweise hochdisperse, hydrophile oder teilhydrophobierte synthetische Kieselsäure die gegebenenfalls mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiziert sein kann. Die spezifische Oberfläche ist grösser oder gleich 150 (± 30) m²/g nach BET. Diese Komponente dient zur Stabilisierung des optischen Aufhellers im Flüssigwaschmittel.

Unter Flüssigwaschmitteln sind bekannte und handelsübliche Waschmittel wie sie beispielsweise in der EP-A-167 205 oder US-4 507 219 beschrieben werden, zu verstehen. Insbesondere enthalten diese Flüssigwaschmittel 1 bis 60 % anionische, nichtionische, zwitterionische und gegebenenfalls kationische Tenside und 10 bis 65 % vorzugsweise 20 bis 55 % Wasser.

Im einzelnen enthält das erfindungsgemässe Flüssigwaschmittel neben dem optischen Aufheller 3 bis 50 % vorzugsweise 15 bis 25 % anionische Tenside, 2 bis 30 % vorzugsweise 4 bis 15 % nichtionische Tenside, 3 bis 30 % vorzugsweise 5 bis 20 % gegebenenfalls ethoxylierte (C10-C22)-Fettsäuren, insbesondere gesättigte (C10-C14)-Fettsäuren wie Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Kokusnuss- und Palmkernsäure sowie Mischungen davon, 1 bis 25 % vorzugsweise 1 bis 10 % Waschmittelaufbaustoffe sowie gegebenenfalls 1 bis 10 % vorzugsweise 1 bis 5 % zwitterionische Tenside, 0,5 bis 3 % vorzugsweise 0,7 bis 2 % quaternäre Ammonium-, Amin-oder Aminoxid-Tenside, und 1 bis 10 % übliche Waschmittelzusätze wie zum Beispiel Enzyme, Enzymstabilisatoren, Antioxidantien, Konservierungs-und Desinfektionsmittel, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner bzw. Sequestriermittel, Lösungsmittel sowie gegebenenfalls zusätzlich noch ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere, die mit den oben genannten identisch sein können.

Brauchbare Tenside werden z.B. in der US-4 285 841, US-3 929 678, US-4 284 532 und GB-2 041 986 beschrieben. Insbesondere werden die in der EP-A-167 205 als bevorzugt bezeichneten Tenside eingesetzt. Vor allem verwendet man jedoch als anionische Tenside gegebenenfalls ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate z.B. in Form der Triethanolaminsalze, C10-C15-Alkylbenzolsulfonate oder Mischungen davon und als nichtionische Tenside Kondensationsprodukte aus einem Mol (C10-C15)-Fettalkohol mit 3 bis 8 Mol Ethylenoxid.

Als Waschmittelaufbaustoffe kommen die in der US 4 321 165 und US 4 284 532 erwähnten vorzugsweise polycarboxylierte Verbindungen wie zum Beispiel Zitronensäure oder Zitrate in Betracht.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass eine

wässrige Dispersion a), die die obengenannten wasserunlöslichen oder schwerlöslichen optischen Aufheller und ein oder mehrere der oben genannten Polymere und/oder Copolymere enthält mit einer üblichen Flüssigwaschmittelformulierung b) die gegebenenfalls weiteres Polymer und/oder Copolymer enthalten kann. und der hochdispersen Kieselsäure c) versetzt und homogenisiert wird.

Die Komponenten a), b) und c) können in unterschiedlichen Phasen der Herstellung des erfindungsgemässen Flüssigwaschmittels eingearbeitet werden, wobei die Reihenfolge der Zugaben den gegebenen Waschmittelzusammensetzungen und apparativen Einrichtungen angepasst werden kann/soll.

Vorzugsweise wird die Aufheller-Dispersion a) vorgelegt, ein Teil des üblichen flüssigen Waschmittels b) und die Komponente c) zugegeben und mit dem Rest von b) homogenisiert.

Die Komponente c) kann aber auch vorher ins Flüssigwaschmittel b) eingearbeitet werden, das dann mit der wässrigen Aufheller-Dispersion a) homogenisiert wird.

10

5

Die so hergestellten erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel sind über mehrere Monate lagerstabil und können zur Gewebereinigung verwendet werden. Dabei werden keine visuell feststellbaren hellen Flecken gebildet.

Gegenstand der Anmeldung ist ferner die wässrige Dispersion a) die 1 bis 25 % vorzugsweise 5 bis 15 % der genannten wasserunlöslichen oder schwerlöslichen optischen Aufheller und 1 bis 25 %, vorzugsweise 5 bis 15 % der genannten Polymere und/oder Copolymere sowie gegebenenfalls 0,1 bis 15 % vorzugweise 0,1 bis 10 % weitere Hilfsmittel wie nichtionogene Tenside, anionische Tenside, Konservierungsmittel und Gefrierschutzmittel enthält.

15

Zur Herstellung der wässrigen Dispersion werden der oder die Aufheller mit dem oder den Polymeren und/oder Copolymeren und der entsprechenden Menge Wasser sowie gegebenenfalls Hilfsmittel vermischt und in einer geeigneten Mahlapparatur z.B. mittels Quarzsand solange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 5 μm, vorzugsweise <1 μm ist.

25

Man erhält so eine dünnflüssige über mehrere Monate lagerstabile Dispersion die wie oben beschrieben zur Herstellung der erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel verwendet werden kann.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozente entsprechen Gewichtsteilen und Gewichtsprozenten.

Beispiel 1:

In einem Mahlbecher werden folgende Komponenten gemischt:

30

35

40

Polyvinylpyrollidon mit mittlerem Molekulargewicht MG=40000 10 Teile (PVP).

Formaldehyd (37%ige wässrige Lösung)

45

79,5 Teile Wasser (deionisiert).

Die Mischung wird mit Quarzsand solange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 1 μm (Medianwert)

50

Nach Abtrennen der Mahlkörper resultiert eine dünnflüssige, über mehrere Monate lagerstabile Dispersion.

55

Beispiel 2:

60

12,83 Teilen Wasser (deionisiert) werden Teile einer Dispersion gemäss Beispiel 1 0.67 gegeben und vermischt. 30,0 Teile einer Mischung aus 5 10,6 Teile Dodecylbenzosulfosäure 9,0 Teile Wasser(deionisiert) 4,3 Teile Natronlauge (30 %) 6.1 Teile Ethanol

10

15

werden unter Rühren langsam zugegeben. Dann erfolgt unter intensivem Rühren die Zugabe von

Teilen einer hochdispersen Kieselsäure mit einer mittleren Oberfläche von 200  $\pm$ 30 m<sup>2</sup>/a.

Schliesslich werden zu dieser Mischung nacheinander

- Teile Triethanolamin-laurylsulfat (48 %)
- 20 Teile 1,2-Propylenglykol 1,5
  - Teile Triethanolamin und 2.5
  - Teile einer Mischung aus 43.6
    - 3.9 Teile Oelsäure
- 5,35 Teile Myristinsäure 25
  - 5,35 Teile Laurinsäure
  - 11,5 Teile eines C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Fettalkohols
  - mit 7 Mol Ethylenoxid
  - 7,0 Teile NaOH (30 %)
  - 5.5 Teile Isopropanol
    - 5,0 Teile Wasser (deionisiert)

gegeben. Diese gesamte Formulierung wird unter Rühren homogenisiert.

Es resultiert ein über mehrere Monate stabiles, leichtviskoses Flüssigwaschmittel.

35

30

### Beispiel 3:

Es werden drei Waschmittelformulierungen hergestellt:

A = gemäss Beispiel 2.

B = wie A, jedoch ohne Kieselsäure (durch entsprechende Anteile Wasser ersetzt), wobei die Aufheller-Stammdispersion direkt dem gesamten Rest der Formulierung unter intensivem Rühren zugegeben wird. C = wie A, jedoch ohne PVP und ohne Kieselsäure (durch entsprechende Anteile Wasser ersetzt), wobei die Aufheller-Stammdispersion direkt dem gesamten Rest der Formulierung unter intensivem Rühren zugegeben wird.

Stabilität

Die Waschmittelformulierungen B und C bilden innerhalb weniger Stunden ein Sediment, das sich bereits nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur nur durch sehr intensives und kräftiges Schütteln redispergieren lässt. Die Waschmittelformulierung A dagegen ist auch nach 5 Wochen stabil.

Waschtest 50

Die drei Waschmittelformulierungen A, B und C werden, frisch nach deren Herstellung, und nach Homogenisieren durch kurzes Rühren, einem Waschtest unterzogen:

Ein gebleichtes Baumwollgewebe wird im Flottenverhältnis 1:20 während 15 min. in einer 30°C warmen, wässrigen Flotte gewaschen, die pro Liter 3 g eines der Waschmittelformulierungen A, B oder C enthält. Anschliessend wird das Baumwollgewebe während 20 Sekunden im fliessenden Wasser gespült und bei 70° C im Trockenschrank getrocknet. Der erreichte Weissgrad wird spektralphotometrisch (Zeiss RFC 3) nach der Methode von Ganz bestimmt.

60

55

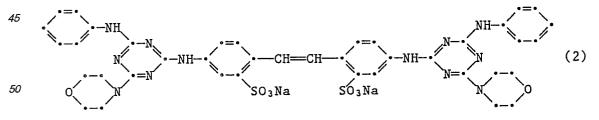
	EP 03	350 449 A2	
Resultate nach 5-facher Wäsche: bei einer Waschtemperatur von 30° C	Weissgrad		5
Formulierung A Formulierung B Formulierung C	182 184 176		J
Als Resultat wird somit auch eine Verstärkung de		lierung A eine stabile Dispersion des Aufhellers sondern n Aufhellers erzielt.	10
Beispiel 4:			15
Fleckentest			70
a) Aufheller Waschmittel-Formulierung: je 0,6g der Waschmittelformulierungen A, B oder C gemäss Beispiel 3 werden mit 400 ml Wasser (10°-12° dH) bei einer Temperatur von 30°C verdünnt (Waschflotte Wa bzw. Wb oder Wc). b) Ein 20 g Stück gebleichtes Baumwollgewebe wird auf einem Spannrahmen befestigt. c) Auf eine vormarkierte, runde Fläche (5 cm Durchmesser) dieses Baumwollgewebes werden mit einer Pipette je 0,6 ml dieser Waschmittel A, B oder C gleichmässig aufgetragen, nach 30 Sekunden Einwirkzeit in die vorbereitete, entsprechende Waschflotte Wa bzw. Wb oder Wc gegeben und während 15 Min. bei 30°C gewaschen. Anschliessend wird mit kaltem Wasser gespült und bei 70°C getrocknet. d) Der Unterschied des Weissgrades nach Ganz zwischen der Auftragsfläche und der Umgebung ist ein Mass für das sogenannte Spotting-Verhalten (Bildung von hellen Flecken) und wird bei einfacher Textillage bestimmt.			20
			<i>25</i>
Es ergeben sich folgende Differenzen im Weissgrad der vormarkierten Fläche und deren Umgebung:			30
für Waschmittel A	= 34		00
für Waschmittel B für Waschmittel C	= 10 = 36		
d.h. dass der Polymer-Zu		es Spotting Effektes bewirkt.	<i>35</i>
$\label{eq:beispiel_5}                                    $			40
Beispiel 6:  0,67 Teile einer Dispersion gemäss Beispiel 1 oder Beispiel 5 werden mit je 11,83 Teilen Wasser (deionisiert) verdünnt und anschliessend jeweils mit 87,5 Teilen, von einem der fertig formulierten Waschmittel D, E oder F der folgenden Zusammensetzungen			45
			50
			55
			60

% C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> Alkylbenzolsulfonat 15 % C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Polyethoxyfettalkohol 14 (Ethylenoxid 7) % Seifenflocken 10 5 % Ethanol 9 4 % Na-Citrat % Triethanolamin % hochdisperse Kieselsäure (mittlere Oberfläche 200  $\pm$  30 m<sup>2</sup>/g) 10 42,0 % Wasser, 7,5 % C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> Alkylbenzolsulfonat % C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> Alkylpolyethoxysulfonat 12 (Ethylenoxid 2.25) % C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> Fettsäure-Kaliumsalz 15 15 % C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> Polyethoxyfettalkohol 10 (Ethylenoxid 8) 5,5 % Na-Citrat % 1:1 Mischung von Isopropylalkohol 20 und Spiritus 0,7 % C<sub>12</sub> Alkyltrimethylammoniumchlorid 1.0 % hochdisperse Kieselsäure (mittlere Oberfläche 200  $\pm$  30 m<sup>2</sup>/g) 36,3 % Wasser 25 11,5 % C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> Alkylbenzolsulfonat 3,8 % Triethanolaminlaurylsulfat 15,5 % Kalium-Seife % C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Polyethoxyfettalkohol 15 (Ethylenoxid 7) \_ 30 5 % Triethanolamin % Ethanol 10 1,0 % hochdisperse Kieselsäure (mittlere Oberfläche 200 ± 30 m<sup>2</sup>/g) 35 38,2 % Wasser

> vermischt und homogenisiert. Die so erhaltenen Flüssigwaschmittel sind über mehrere Monate stabil bzw. weisen lediglich eine leichte Serum-Bildung auf, die sich sehr leicht durch mildes Schütteln rehomogenisieren lässt und zeigen gute Aufhellwirkung und keine oder lediglich geringe Bildung von hellen Flecken.

enthalten.

Es werden die folgenden Dispersionen (G, H und K) hergestellt, welche den optischen Aufheller der Formel



55

40

60

- 1 Teil Aufheller der Formel (2) und G:
  - 99 Teile deionisiertes Wasser
- 1 Teil Aufheller der Formel (2), H:
  - Teil 3:2 Copolymer aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmono-
  - meren (MG:60000  $\pm$  15000) und
  - 98 Teile deionisiertes Wasser
  - 1 Teil Aufheller der Formel (2),
    - Teil 3:2 Copolymer aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren (MG:60000  $\pm$  15000),
    - 5 Teile hochdisperse Kieselsäure mit einer mittleren Oberfläche von  $200 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g} \text{ und}$
    - 93 Teile deionisiertes Wasser.

Man erhält K als gute dünnflüssige, lagerstabile Dispersion; G und H zeigen rasche Sedimentation.

## Patentansprüche

K:

- 1. Flüssigwaschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 0,001 % bis 0,2 % mindestens eines wasserunlösichen oder schwerlöslichen optischen Aufhellers,
- 0,001 % bis 0,2 % mindestens eines Polymers und/oder Copolymers und
- -0,2 % bis 5 % mindestens einer hochdispersen Kieselsäure

bezogen auf das Flüssigwaschmittel enthalten.

2. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel als optische Aufheller Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen der Formeln

65

5

10

15

20

enthalten

worin

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  = unabhängig voneinander H, Hal oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$ ,  $R_4$  zusammen je einen Cyclohexanrest bilden,

R<sub>5</sub> = NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl oder einen 4-Morpholinrest,

n = 1 oder 2

m = 0 oder 1 und

M<sup>⊕</sup> = salzbildendes Kation

bedeutet.

3. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel als Polymer Polyvinylpyrrolidone mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 bis 1000000 und als Copolymer 1:4 bis 4:1 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 20000 bis 100000 oder 1:1 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/3-Vinylpropionsäuremonomeren enthalten.

4. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 800000 oder 4:1 bis 1:1 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 45000

bis 75000 enthalten.

5. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel Polyvinylpyrrolidone mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 800000 oder 3:2 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 45000 bis 75000, einen Aufheller der Formel (VI)

worin

 $R_7$ ,  $R_6 = H$ , Cl, F,  $CH_3$ 

 $M^{\oplus} = H$ , Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, HN(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>

$$HN$$
,  $H_2N(CH_2-CH_2OH)_2$ ,

H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>N-CH<sub>3</sub>

n = 1 oder 2

bedeutet und hochdisperse Kieselsäure enthalten.

6. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel Polyvinylpyrrolidone mit einem mittleren Molekulargewicht von 35000 bis 800000 oder 3:2 Copolymere aus Vinylpyrrolidon-/Vinylacetatmonomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 45000 bis 75000, einen Aufheller der Formel

$$C1- \cdot \underbrace{\phantom{-}}_{SO_3Na} \cdot -CH=CH- \cdot \underbrace{\phantom{-}}_{CH=CH-} \cdot -C1$$

$$SO_3Na$$

$$(1)$$

und hochdisperse Kieselsäure enthalten.

7. Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigwaschmittel 10 bis 65 % Wasser, 3 bis 50 % anionische Tenside, 2 bis 30 % nichtionische Tenside 3 bis 30 % (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>)-Fettsäuren, 1 bis 10 % Waschmittelaufbaustoffe und gegebenenfalls weitere Waschmittelzusätze enthalten.

8. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 7 dadurch gezennzeichnet, dass diese als Waschmittelzusätze weitere Polymere und/oder Copolymere enthalten, die mit den in Ansprüchen 3-4 genannten identisch

sein können.

9. Verfahren zur Herstellung der Flüssigwaschmittel der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Dispersion a), die 1 bis 25 % optischen Aufheller gemäss Anspruch 2 und 1 bis 25 % Polymer und/oder Copolymer gemäss Anspruch 3 enthält, mit einer Flüssigwaschmittelformulierung, versetzt und homogenisiert wird, wobei 0,2-5 % hochdisperse Kieselsäure während dieses Herstellungsprozesses zugegeben wird.

10. Wässrige Dispersion dadurch gekennzeichnet, dass sie 1-25 % mindestens eines optischen Aufhellers der Formeln

und 
$$R_1$$
  $\longrightarrow$   $CH$   $\longrightarrow$   $CH$   $\longrightarrow$   $CH$   $\longrightarrow$   $N$   $\longrightarrow$   $N$ 

worin

 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  = unabhängig voneinander H, Hal oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$ ,  $R_4$  zusammen je einen Cyclohexanrest bilden,

R<sub>5</sub> = NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl oder einen 4-Morpholinrest,

n = 1 oder 2

*5*5

5

m = 0 oder 1 und

M<sup>⊕</sup> = salzbildendes Kation

bedeutet,

1-25 % mindestens eines Polymers und/oder Copolymers gemäss Anspruch 3 bis 4 sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel bezogen auf die Dispersion enthält.

- 11. Wässrige Dispersion gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 % optischen Aufheller, 5-15 % Polymer und/oder Copolymer und insgesamt 0,1-5 % nichtionogene Tenside, anionische Tenside, Konservierungsmittel und/oder Gefrierschutzmittel bezogen auf die Dispersion enthält.
- 12. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 % des 65

optischen Aufhellers der Formel

5-15 % Polymer und/oder Copolymer und insgesamt 0,1-5 % nichtionogene Tenside, anionische Tenside, Konservierungsmittel und/oder Gefrierschutzmittel bezogen auf die Dispersion enthält.

13. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 % des optischen Aufhellers der Formel

5-15 % Polymer und/oder Copolymer und 2-25 % hochdisperse Kieselsäure und insgesamt 0,1-5 % nichtionogene Tenside, anionische Tenside, Konservierungsmittel und/oder Gefrierschutzmittel bezogen auf die Dispersion enthält.

14. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die optischen Aufheller mit dem Polymer- oder Copolymerbestandteil, dem Wasser sowie den Hilfsmitteln vermischt und in einer Mahlapparatur solange gemahlen werden, bis die Partikelgrösse kleiner als ca. 5 µm ist.

15. Verwendung der wässrigen Dispersion nach Anspruch 10 zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln nach Anspruch 1.

16. Verwendung der Flüssigwaschmittel nach Anspruch 1 zur Gewebereinigung.