

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **90107835.2**

⑤① Int. Cl.⁵: **C11D 3/42**

⑱ Anmeldetag: **25.04.90**

⑳ Priorität: **28.04.89 CH 1630/89**

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

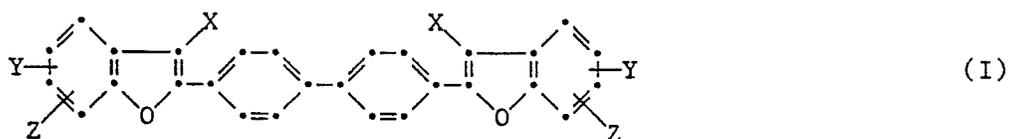
⑦② Erfinder: **Eckhardt, Claude, Dr.**
16 Rue des Jonquilles
F-68400 Riedisheim(FR)
 Erfinder: **Weber, Kurt, Dr.**
Rennweg 98
CH-4052 Basel(CH)

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

⑦④ Vertreter: **TER MEER - MÜLLER -**
STEINMEISTER & PARTNER
Mauerkircherstrasse 45
D-8000 München 80(DE)

⑤④ **Flüssigwaschmittel.**

⑤⑦ Beschrieben werden neue flüssige Waschmittel, enthaltend gezielt disulfonierte Dibenzfuranylbiphenyle der Formel



worin

X ein Sulfonsäurerest, Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, Y und Z unabhängig voneinander ein Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, CN, Phenoxy, Benzoyloxy, mit der Bedingung, das entweder X oder Y oder Z ein Sulfonsäurerest ist und die restlichen Substituenten nicht ein Sulfonsäurerest sind, bedeuten, deren Herstellung und Verwendung; diese Waschmittel verhindern die Bildung heller Flecken auf Textilgewebe wenn dies direkt mit dem flüssigen Waschmittel in Kontakt gerät.

EP 0 394 998 A2

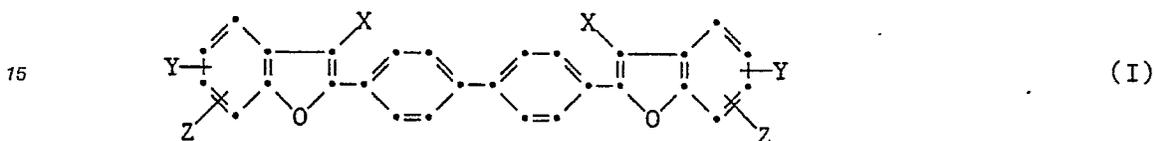
Flüssigwaschmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue flüssige Waschmittel enthaltend gezielt disulfonierte Dibenzfuranylbi-
phenyle als optische Aufheller deren Herstellung und deren Verwendung.

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

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

Ueberraschenderweise kann die Bildung heller Flecken, bei ausgezeichneter Aufhellwirkung und sehr
gutem Lagerverhalten des flüssigen Waschmittels, auch durch optische Aufheller der Formel



verhindert werden.

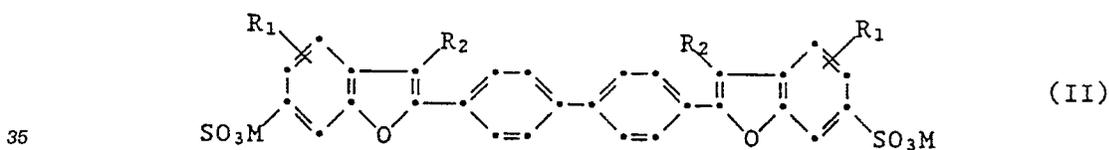
Im einzelnen bedeutet:

X ein Sulfonsäurerest, Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, Y und Z unabhängig voneinander ein Sulfonsäurerest,
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, CN, Phenoxy, Benzyloxy, mit der Bedingung, dass
entweder X oder Y oder Z ein Sulfonsäurerest ist und die restlichen Substituenten nicht ein Sulfonsäurerest
sind.

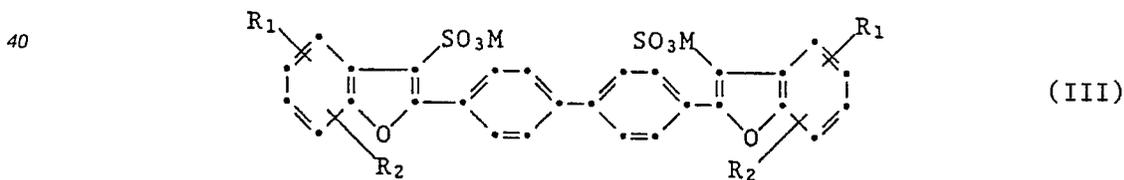
Als Halogene kommen vor allem Fluor, Chlor und Brom in Frage, insbesondere jedoch Chlor.

Als C₁-C₄-Alkylreste (bzw. C₁-C₄-Alkoxyreste) kommen unverzweigte oder verzweigte Alkyl- (bzw.
Alkoxy-) reste in Betracht. Diese Alkyl- (bzw. Alkoxy-) reste können ihrerseits substituiert sein mit z.B. Aryl-
(Phenyl-, Naphthyl-), C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, OH- oder CN-Gruppen.

Bevorzugte Dibenzfuranylbi-phenyle der Formel (1) sind solche der Formel



oder

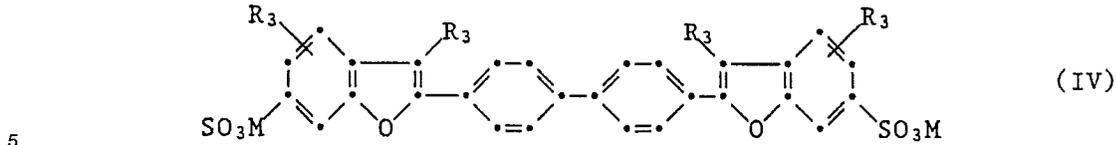


worin

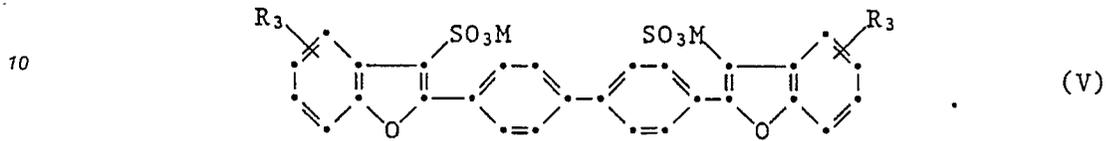
R₁ = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, R₂ = Wasserstoff oder C₁-
C₄-Alkyl und M = Wasserstoff und/oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations bedeuten.

M in der Bedeutung eines nicht-chromophoren Kations steht vorzugsweise für Alkalimetall wie Lithium,
Natrium, Kalium sowie gegebenenfalls substituiertes Ammonium wie Ammonium, Mono-, Di- oder Triethano-
lammonium, Mono-, Di- oder Tripropanolammonium oder Tri- oder Tetramethylammonium.

Von besonderem Interesse sind jedoch Verbindungen der Formel



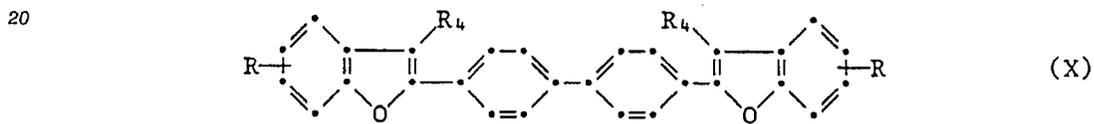
oder



15 worin R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und M vorzugsweise Natrium oder Kalium ist.

Die optischen Aufheller können hergestellt werden, indem man

a) ein Mol der Verbindung der Formel (X)

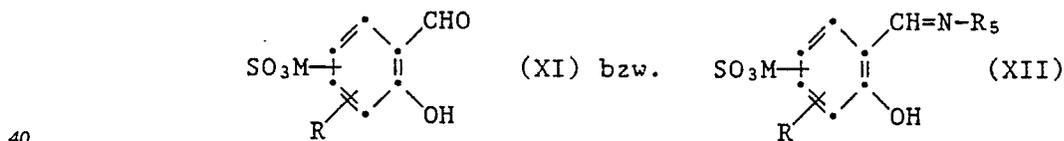


25 die gegebenenfalls mehrfach mit Resten R = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenoxy und Benzyloxy substituiert ist und wobei R₄ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, mit mindestens stöchiometrischen Mengen eines SO₃/Basen-Komplexes, in einem inerten organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen von 20° C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels umsetzt oder

30 b) ein Mol der Verbindung der Formel (X) mit mindestens stöchiometrischen Mengen Chlorsulfonsäure, in einem inerten organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen von 0° bis 40° C umsetzt oder

c) die Verbindung der Formel (X) mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure/Eisessig bzw. Oleum/Eisessig auf Temperaturen von 40° bis 140° C erhitzt oder

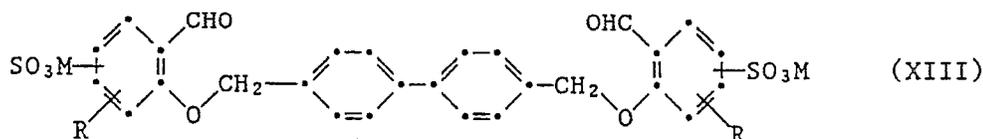
35 d) ein Mol 4,4'-Bis-(halogenmethyl)-biphenyl mit mindestens 2 Mol Salicylaldehyd oder deren Anile der Formel (XI) bzw. (XII)



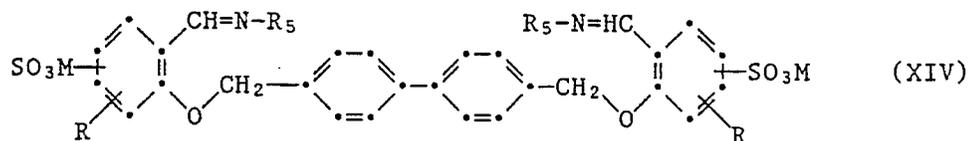
45 die gegebenenfalls mehrfach mit Resten R = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenoxy und Benzyloxy substituiert sind und worin M = Wasserstoff und/oder ein Äquivalent eines nichtchromophoren Kations, und R₅ = Phenyl oder Chlorphenyl bedeuten, verethert und die erhaltenen Bisbenzylether der Formel (XIII) bzw. (XIV)

50

55



bzw.



15 mit Basen cyclisiert.

Die Ausgangsverbindungen der Formel (X), (XI) und (XII) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Vorteilhafterweise wird das Verfahren d) jedoch als Eintopfverfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte (XIII) und (XIV) durchgeführt.

Im einzelnen werden nach dem Verfahren a) die Verbindungen der Formel (III) und (IV) hergestellt.

20 Unter SO_3 /Basen-Komplex sind Additionsverbindungen von SO_3 an organische Basen, z.B. Dioxan, vorzugsweise stickstoffhaltige Basen, wie zum Beispiel Triethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Dimethylformamid (DMF) und insbesondere Pyridin zu verstehen. Die Stabilität dieser Additionsverbindungen ist dabei entscheidend für den Sulfonierungsgrad. So werden bei Verwendung von 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5 Mol SO_3 /Pyridin-Komplex (bezogen auf den SO_3 -Gehalt) pro Mol der Verbindung der Formel (X) z.B. Verbindungen der Formel (III) und (V) hergestellt. SO_3 /Basen-Komplexe sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (E.E. Gilbert, E.P. Jones, Ind. Enging. Chem. 49, Nr. 9, Teil II, S. 1553 ff (1957); Beilstein 20, III/IV, 2232).

30 Inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Gasolin, Petrolether und Ligroin, halogenierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Trichlorpropan, Dichlordifluormethan und Dichlortetrafluorethan, Chlorbenzole wie Mono-, Di- und Trichlorbenzol, Nitrobenzole wie Nitrobenzol und Nitrotoluol sowie dicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dekalin.

Nach dem Verfahren c) werden insbesondere die Verbindungen der Formel (II) und (IV) hergestellt.

35 Die Veretherung bei Verfahren d) erfolgt bei Temperaturen von 60° bis 140° C und insbesondere 100° bis 120° C in bekannter Weise mittels einem Äquivalent einer Base, wie einem tert. Amin oder einer bei der folgenden Cyclisierung genannten Base, oder indem man die Verbindungen der Formel XI oder XII bereits als Phenolat dieser Base einsetzt. Man arbeitet in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie zum Beispiel Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tetramethylharnstoff oder vorzugsweise Dimethylsulfoxid.

40 Die Cyclisierung bei Verfahren d) erfolgt ebenfalls in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in demselben, in dem auch die Veretherung stattfindet, bei im Vergleich zur Veretherung leicht erhöhten Temperaturen und in Gegenwart einer Base, wie z.B. quaternären Ammoniumbasen, Erdalkalihydroxiden, Alkaliäminen, Alkalihydriden, Alkalicarbonaten, vorzugsweise aber Alkalialkoholaten wie Kalium-t-butylat und Natriummethylat sowie insbesondere Alkalihydroxiden wie Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid. Die basischen Kondensationsmittel werden in mindestens stöchiometrischen Mengen, vorzugsweise im Ueberschuss, eingesetzt. Vorteilhaft arbeitet man unter Luftsaurestoffausschluss und Inertgasatmosphäre.

Unter Flüssigwaschmitteln sind bekannte und handelsübliche Waschmittel wie sie beispielsweise in der EP-A-167 205 oder US-4 507 219 oder GB 8712430 beschrieben werden, zu verstehen.

50 Der Gehalt an optischem Aufheller in den flüssigen Waschmitteln beträgt 0,01-2 %, insbesondere 0,01-1 %, besonders bevorzugt 0,03-0,3 %.

Insbesondere enthalten die Flüssigwaschmittel neben den optischen Aufhellern 1 bis 60 anionische, nichtionische, zwitterionische und gegebenenfalls kationische Tenside und 25 bis 65 % vorzugsweise 40 bis 55 % Wasser. Im einzelnen enthält das Waschmittel 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 (C_{10} - C_{14})-Fettsäuren wie Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Kokosnuss- 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 und Lösungsmittel.

5 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 C₁₀-C₁₈-Alkylsulfate z.B. in Form der Triethanolaminsalze, C₁₀-C₁₅-Alkylbenzolsulfonate oder Mischungen davon und als
10 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 in Betracht.

Gezielt sulfonierte Dibenzofuranylbiophenyle enthaltende flüssige Waschmittel können auch, wie z.B. in GB 8712430 beschrieben, Bleichmittel enthalten. Als Bleichmittel wird vorzugsweise Perborat verwendet.

15 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente; der Fleckentest wird folgendermassen durchgeführt:

a) Aufheller/Waschmittel-Formulierung:

0,1 % (100 % Aktivsubstanz) optischer Aufheller oder Aufhellergemisch werden in einem flüssigen Waschmittel gelöst. 0,6 g dieses Aufheller enthaltenden Waschmittels (A) wird mit 400 ml Wasser (10° -12°
20 dH) bei einer Temperatur von 30° C verdünnt (Waschflotte B).

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 0,6 ml der Waschmittellösung (A) gleichmässig aufgetragen, nach 30 Sekunden Einwirkzeit in die vorbereitete Waschflotte (B) gegeben und während 15 Minuten bei 30° C gewaschen. Anschliessend
25 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 Textilfärbung mit einem RFC3-Photometer von Zeiss bestimmt.

30

Beispiel 1:

Man stellt ein flüssiges Waschmittel enthaltend

15 Teile C₁₁-C₁₃ Alkylbenzolsulfonat

35 14 Teile C₁₄-C₁₅ Polyethoxyfettalkohol (7 Ethylenoxid)

10 Teile Seife

9 Teile Ethanol

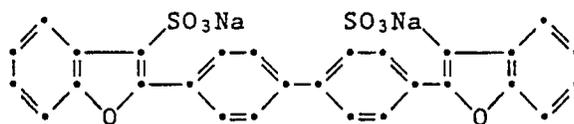
5 Teile Triethanolamin

4 Teile Na-Citrat

40 43 Teile Wasser

und 0,1 Teile des optischen Aufhellers der Formel

45



(100)

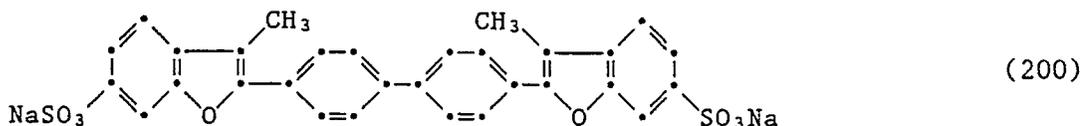
her.

50 Der Fleckentest zeigt nur eine sehr geringe Bildung heller Flecken, bei sehr hohem Aufhellgrad. Die Waschmittelformulierung ist lagerstabil.

Beispiel 2:

55

Wie im Beispiel 1 wird ein flüssiges Waschmittel hergestellt, welches jedoch anstelle der Verbindung (100) die Verbindung der Formel



5

enthält.

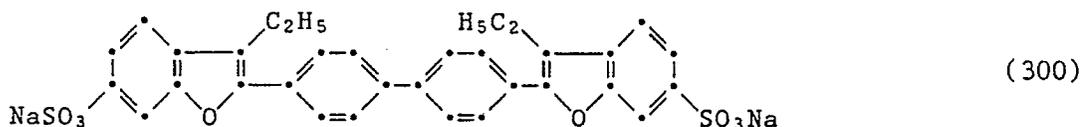
Das flüssige Waschmittel entspricht in seinen Eigenschaften demjenigen aus Beispiel 1.

10

Beispiel 3:

Wie im Beispiel 1 wird ein flüssiges Waschmittel hergestellt, welches jedoch anstelle der Verbindung (100) die Verbindung der Formel

15



20

enthält.

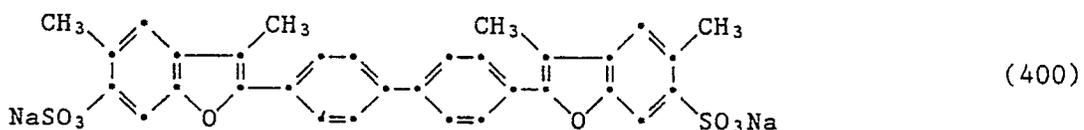
Das flüssige Waschmittel entspricht in seinen Eigenschaften demjenigen aus Beispiel 1.

25

Beispiel 4:

Wie im Beispiel 1 wird ein flüssiges Waschmittel hergestellt, welches jedoch anstelle der Verbindung (100) die Verbindung der Formel

30



35

enthält.

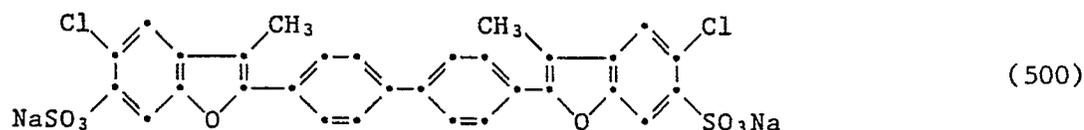
Die Waschmittelformulierung ist sehr lagerstabil. Der Fleckentest zeigt nur eine sehr schwache Bildung heller Flecken.

40

Beispiel 5:

Wie im Beispiel 1 wird ein flüssiges Waschmittel hergestellt, welches jedoch anstelle der Verbindung (100) die Verbindung der Formel

45



50

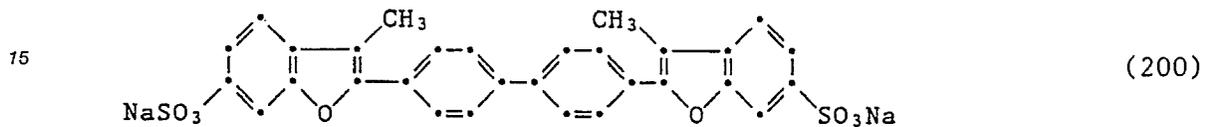
enthält.

Die Waschmittelformulierung ist sehr lagerstabil. Der Fleckentest zeigt eine nur geringe Bildung heller Flecken, bei hohen Aufhelleffekten.

55

Beispiel 6:

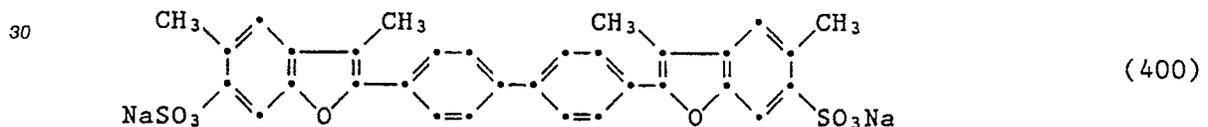
- Man stellt ein flüssiges Waschmittel enthaltend
- 6.5 Teile Triethanolamin
 - 3.5 Teile NaOH
 - 6.5 Teile Ethanol
 - 5 1.5 Teile 1,2 Propandiol
 - 11.5 Teile C₁₄-C₁₅ Polyethoxyfettalkohol (7 Ethylenoxid)
 - 2.5 Teile Coconutalkylsulfat
 - 10.5 Teile Lineare Dodecylbenzolsulfonsäure
 - 4.0 Teile Oelsäure
 - 10 10.5 Teile Gesättigte C₁₂-C₁₄ säure
 - 43.0 Teile Deionisiertes Wasser
 - und 0.1 Teile des optischen Aufhellers der Formel



- 20 her.
Das Waschmittel ist opak, homogen und sehr lagerstabil. Der Fleckentest zeigt nur eine sehr geringe Bildung heller Flecken, bei sehr hohem Aufhellgrad.

25 Beispiel 7:

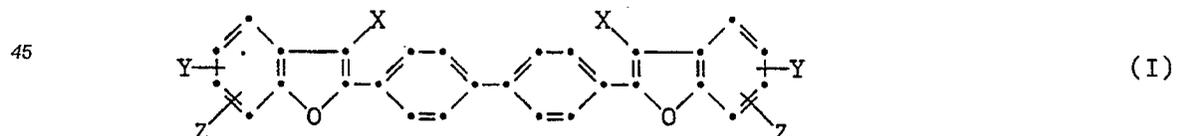
Wie im Beispiel 6 wird ein flüssiges Waschmittel hergestellt, welches jedoch anstelle der Verbindung (200) die Verbindung der Formel



- 35 enthält.
Das flüssige Waschmittel entspricht in seinen Eigenschaften demjenigen aus Beispiel 6.

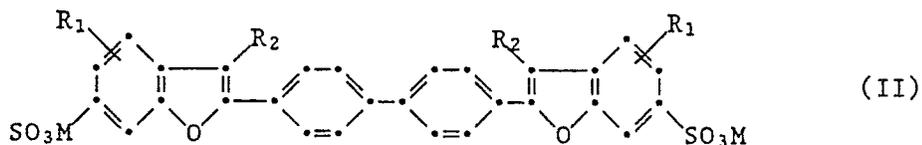
40 **Ansprüche**

1. Flüssigwaschmittel enthaltend optische Aufheller, dadurch gekennzeichnet, dass die in einer Menge von 0,01 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, vorliegenden optischen Aufheller der Formel

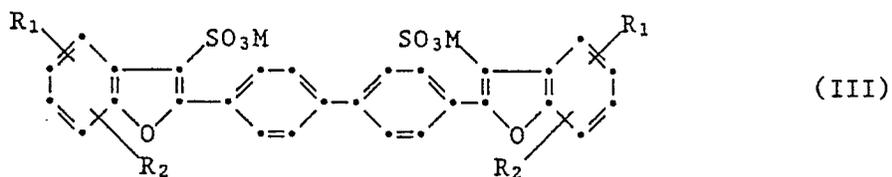


- 50 entsprechen, worin X ein Sulfonsäurerest, Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, Y und Z unabhängig voneinander ein Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, CN, Phenoxy, Benzyloxy, mit der Bedingung, dass entweder X oder Y oder Z ein Sulfonsäurerest ist und die restlichen Substituenten nicht ein Sulfonsäurerest sind, bedeuten.

- 55 2. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



oder



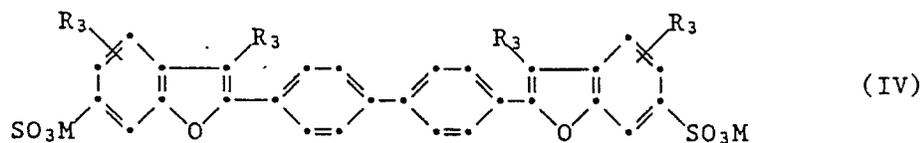
15

worin

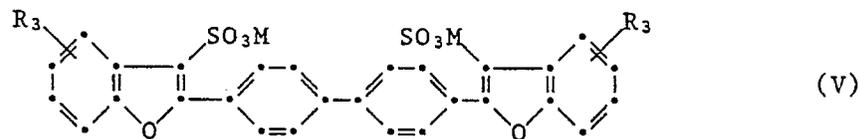
R₁ = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, R₂ = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und M = Wasserstoff und/oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations bedeuten, enthält.

20

3. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



oder

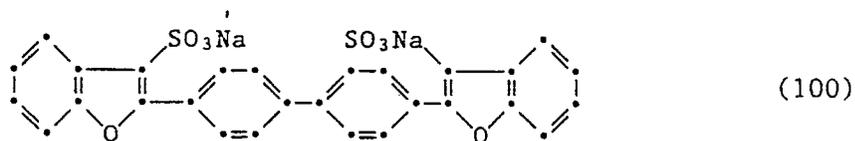


35

worin R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und M vorzugsweise Natrium oder Kalium ist enthält.

40

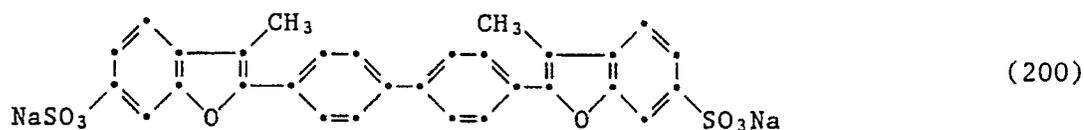
4. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



enthält.

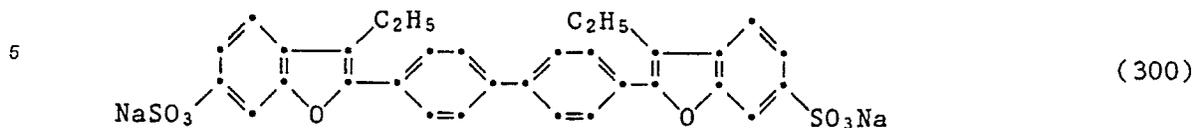
50

5. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



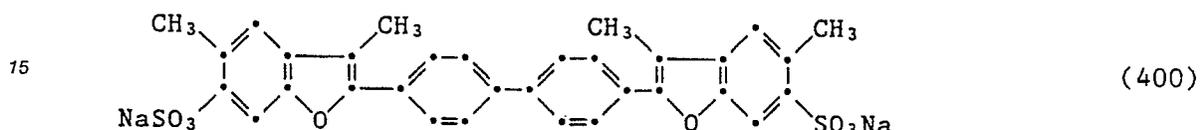
enthält.

6. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



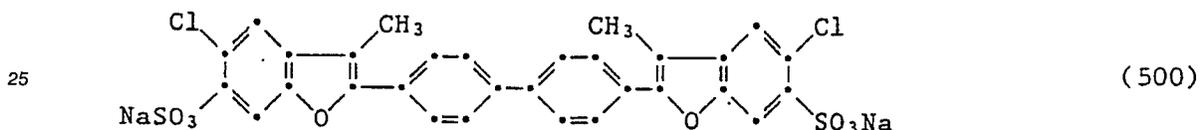
10 enthält.

7. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



20 enthält,

8. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigwaschmittel einen optischen Aufheller der Formel



30 enthält,

9. Verwendung der Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1-8 zum Waschen und Vorbehandeln von textilen Geweben.

10. Herstellung der Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1-8 durch Mischen und Homogenisieren von optischem Aufheller, Tensiden, Hilfs- und Aufbaustoffen, gegebenenfalls einem Bleichsystem, und Wasser.

35

40

45

50

55