



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 413 926 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90111940.4**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/42, C11D 1/835**

22 Anmeldetag: **23.06.90**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30 Priorität: **08.07.89 DE 3922494**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.91 Patentblatt 91/09

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Schüssler, Ulrich, Dr.**

**Carl-Rumpff-Strasse 65
D-5090 Leverkusen 1(DE)**

Erfinder: **Seng, Florin, Dr.**

**Am Katterbach 46
D-5060 bergisch Gladbach 2(DE)**

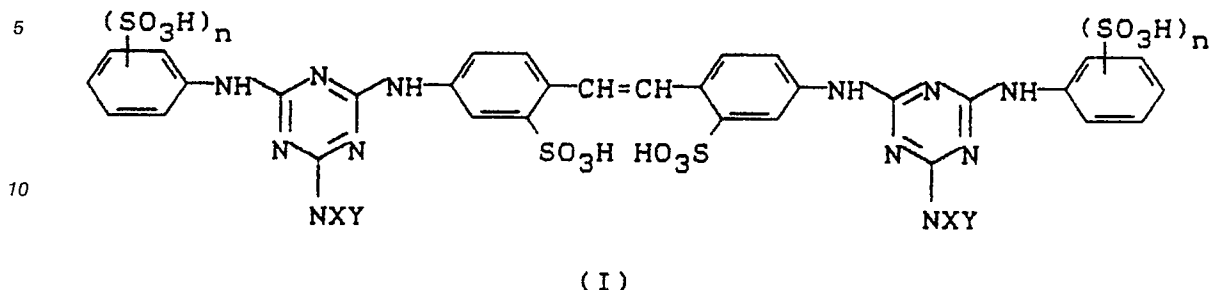
54 **Weisstönerhaltige Flüssigwaschmittel.**

57 Flüssige Waschmittel, die als wesentliche Bestandteile einen Stilbenaufheller mit kationischen Gruppen sowie ein nichtionisches und kationisches Tensid enthalten, ergeben im einstufigen Behandlungsbad ausgezeichnete Aufhelleffekte und einen angenehmen Griff der Ware. Sie sind in dieser Hinsicht herkömmlichem Waschmitteln auf der Basis anionischer Aufheller und Tenside weit überlegen.

EP 0 413 926 A1

FLÜSSIGWASCHMITTEL

Gegenstand der Erfindung sind weißtönerhaltige Flüssigwaschmittel auf der Basis von nichtionischen und kationischen Tensiden. Die Waschmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weißtöner eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (I) entspricht,



- 15 enthalten,
 worin - unabhängig voneinander -
 X Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, CH₂CH₂-Z oder Y,
 Y -A-NVW,
 X und Y gemeinsam den Rest -CH₂CH₂-NR-CH₂CH₂ bilden können,
 20 A C₂-C₆-Alkylen oder C₂-C₆-Alkylen-O-C₂-C₆-Alkylen,
 V/W C₁-C₄-Alkyl, das durch OH oder N(R)₂ substituiert sein kann,
 V und W gemeinsam den Rest -CH₂CH₂-T-CH₂CH₂- bilden können,
 T O, S, NR oder CH₂,
 Z OH, CN, COOR, CONH₂ oder CON(R)₂,
 25 R C₁-C₄-Alkyl und
 n eine ganze Zahl von 0-2 bedeuten.

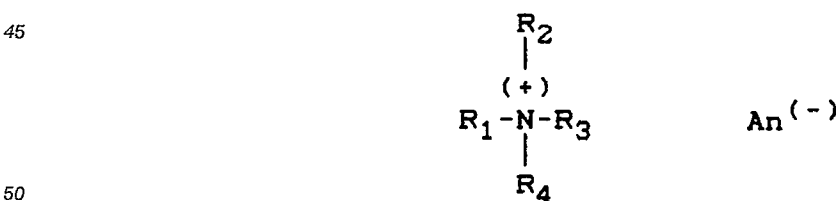
Besonders bevorzugte Weißtöner sind solche der Formel (I), worin
 X Wasserstoff oder CH₂CH₂CONH₂,
 A -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂-,
 30 V/W C₁-C₂-Alkyl und
 n 0 oder 1 bedeuten,

wobei sich die gegebenenfalls in dem Anilinoest enthaltende SO₃H-Gruppe in m- oder p-Stellung befindet.

Der Begriff "Waschmittel" ist im Rahmen dieser Erfindung im weitesten Sinne zu verstehen. Er umfaßt
 35 sowohl Reinigungsmittel verschiedenster Art als auch Gewebe- und Haushaltswaschmittel sowie Wäsche-
 achbehandlungsmittel. Bevorzugt ist die Verwendung als "einstufiges" Haushaltswasch- und spülmittel.

Als nicht-ionische Tenside kommen handelsübliche Produkte in Betracht, z.B. die Additionsprodukte von
 Ethylenoxid mit höheren aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 50° C-Atomen, Polyoxyalkylenester organischer
 Säuren wie höherer Fettsäuren, Harzsäuren, Tallölsäuren und Säuren der Oxidationsprodukte des Erdöls,
 40 sowie Alkylenoxidaddukte höherer Fettsäureamide, wobei der Fettsäureteil in der Regel 8 bis 22 C-Atome
 aufweist und mit 10 bis 50 Mol Ethylenoxid kondensiert ist.

Geeignete kationische Tenside bzw. Textilweichmacher sind besonders quartäre Derivate des Ammoni-
 aks mit 2 langkettigen aliphatischen Resten, der Formel



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander eine C₈-C₂₀-Alkyl oder Alkenylgruppe und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder - gemeinsam - den Rest eines unter

Einschluß des N-Atoms gebildeten gesättigten Heterocyclus (z.B. Imidazolin) und $\text{An}^{(-)}$ ein Anion bedeuten, wie z.B. das 1-Methyl-1-oleylamidoethyl-2-oleylimidazolinium $\cdot\text{X}^{(-)}$, das 1-Methyl-1-talgamidoethyl-2-talgimidazolinium $\cdot\text{X}^{(-)}$ und das Di-talg-dimethylammonium $\cdot\text{X}^{(-)}$ ($\text{X}^{(-)}$ vorzugsweise $\text{Cl}^{(-)}$).

Das flüssige Medium für die erfindungsgemäßen Waschmittel ist wäßrig und kann aus Wasser allein oder aus Wasser und zusätzlichen Lösungsmitteln für gewisse Zusätze bestehen. Die zusätzlichen Lösungsmittel können bis zu 20, vorzugsweise bis 15 % des gesamten Lösungsmittelanteils ausmachen. Als solche kommen in Betracht: niedrige Alkanole oder ein niedriges Diol oder Polyol.

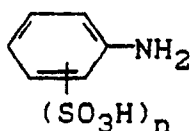
Das erfindungsgemäße flüssige Waschmittel kann im übrigen übliche Zusätze enthalten, wie Schmutzsuspendiermittel oder Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Konservierungsmittel, und Parfüme. Diese werden selbstverständlich so gewählt, daß sie mit den Hauptkomponenten des Waschmittels verträglich sind.

Die nicht-ionogenen Tenside werden in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20-60 Gew.-% eingesetzt. Die Konzentration des Textilweichmachers beträgt 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%. Das wäßrige Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, das noch mono-, di- und mehrwertige Alkohole und ähnliche Lösungsmittel enthalten kann, ist mit 5 bis 60 Gew.-% vertreten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Weißtöner werden in Mengen von 0,005 bis 1 % oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels zugesetzt. Wasch-/Behandlungsflotten, die das beanspruchte Waschmittel enthalten, verleihen beim Waschen von Textilien aus vorzugsweise Cellulosefasern diesen einen brillanten Aspekt und einen angenehmen Griff.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Weißtöner sind zum großen Teil bekannt und beispielsweise in folgender Patentliteratur beschrieben: DE 24 06 883, DE 20 60 085 und CH 474 601.

Man erhält die Weißtöner in ebenfalls an sich bekannter Weise, indem man in beliebiger Reihenfolge 2 Mol Cyanurchlorid mit 2 Mol des Amins NHXY , 2 Mol des Anilins



und Diaminostilbendisulfonsäure umgesetzt. Dabei empfiehlt es sich, das Amin NHXY in einem Überschuß, d.h. mit insgesamt etwa 3-4 Mol, umzusetzen.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann in weichem oder hartem Wasser bei höherer Temperatur zur Anwendung gelangen.

Die Waschbehandlung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt: Die Textilien werden während 1 bis 30 Minuten bei 20 bis 100 °C in einem Waschbad behandelt, das 0,1 bis 10 g/kg des Waschmittels enthält. Das Flottenverhältnis kann 1:3 bis 1:50 betragen.

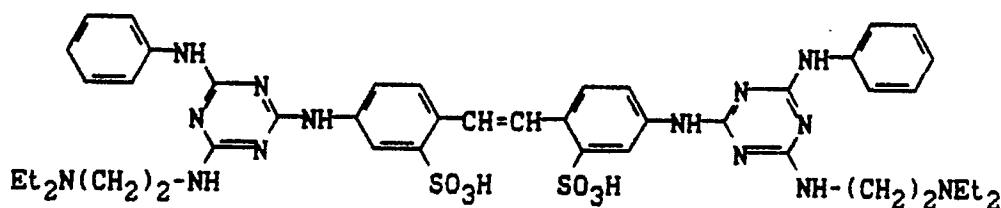
In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

Beispiel 1

In 960 ml Wasser gibt man bei Raumtemperatur 50 g Cyanurchlorid. Unter kräftigem Rühren tropft man zu dieser Suspension eine Lösung von 48,6 g 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und 13,9 g Natriumcarbonat in 570 ml Wasser. Durch gleichzeitige Zugabe von Natriumhydrogencarbonat hält man den pH-Wert zwischen 4 und 4,5. Die Reaktion ist nach ca. 2 Stunden beendet. Die erhaltene Suspension von 4,4'-bis-(2,4'-dichlor-1,3,5-triazinyl-6'-amino)stilben-2,2'-disulfonsäurem Natrium wird mit 10 %iger Natronlauge auf pH 6,75 gestellt und mit 12,8 g Anilin versetzt. Durch gleichzeitige Zugabe von 10 %iger Natronlauge erhält man den pH-Wert zwischen 6,5 und 7. Nach ca. 30 Min. ist die Reaktion zu Ende und das gebildete 4,4'-bis-(2'-anilino-4'-chlor-1,3,5-triazinyl-6'-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure Natrium wird abgesaugt und mit 500 ml 3 %iger Kochsalzlösung gewaschen.

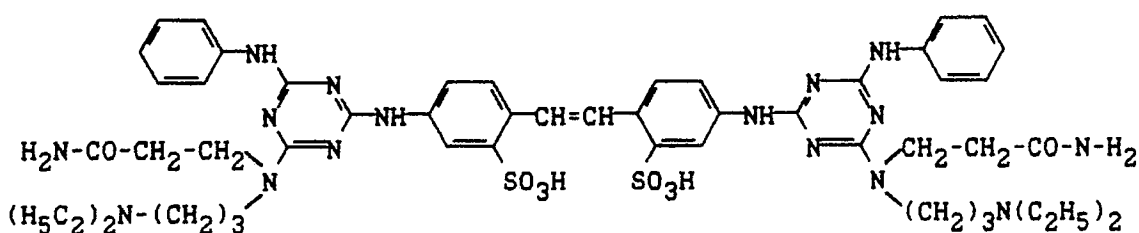
Das Produkt suspendiert man ohne es zu trocknen in 800 ml Wasser, gibt 23,9 g Natriumhydrogencarbonat und 60,9 g 1-Amino-2-diethylaminoethan hinzu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend wird die Lösung mit 5 g Celite aufgekocht, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Weißtöner hinterbleibt dabei als blaßgelbes Pulver.

Er entspricht - in Form der freien Säure - der Formel



Beispiel 2

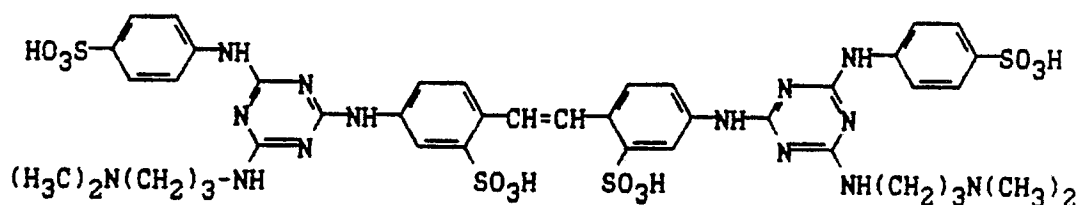
Setzt man das in Beispiel 1 erhaltene 4,4'-bis-(2''-anilino-4''-chlor-1'',3'',5''-triazinyl-6''-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure Natrium mit β -(3'-Diethylamino-propylamino)-propionsäureamid um, so erhält man einen Weißtöner, der in der Säureform der Formel



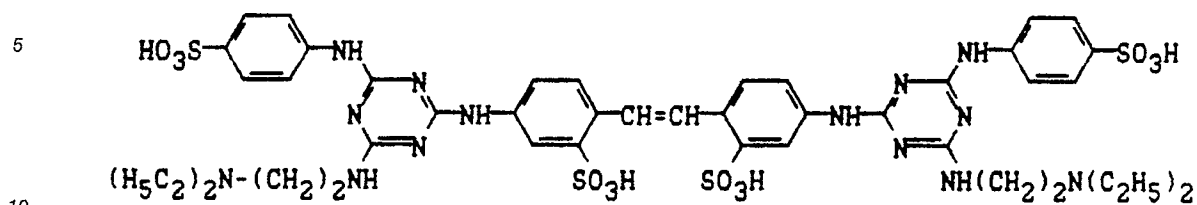
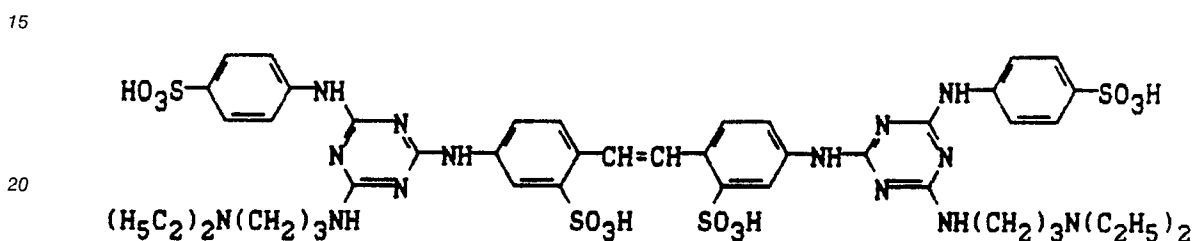
entspricht.

Beispiel 3

In 200 ml Wasser gibt man bei Raumtemperatur 50 g Cyanurchlorid. Unter kräftigem Rühren tropft man zu dieser Suspension eine Lösung von 48,6 g 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und 13,9 g Natriumcarbonat in 570 ml Wasser. Durch gleichzeitige Zugabe von Natriumhydrogencarbonat hält man den pH-Wert zwischen 4 und 4,5. Nach beendeter Reaktion (ca. 2 Stunden) stellt man den pH-Wert auf 5 und läßt nun 18,7 g sulfanilsaures Kalium in 200 ml Wasser zufließen. Durch gleichzeitige Zugabe von 18 %iger Sodalösung hält man den pH zwischen 5 und 5,5. Die gebildete Suspension von 4,4'-bis-(2''-4'''-sulfanilino-4''-chlor-1'',3'',5''-triazinyl-6''-amino)-stilben-2,2'-tetrasulfonsaurem Salz wird mit 53,6 g 1-Amino-3-dimethylamino-propan und 23,9 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend kocht man die Lösung mit 5 g Celite kurz auf, filtriert und dampft im Vakuum ein. Den Weißtöner erhält man dabei in Form eines hellgelben Pulvers. Er entspricht in der Säureform der Formel



In analoger Weise erhält man die folgenden Weißtöner:

Beispiel 4**Beispiel 5****Beispiel 6**

Ein Flüssigwaschmittel wurde wie folgt hergestellt:

0,1 Teile des Weißtöners gemäß Beispiel 1 wurden in
5,5 Teilen Ethanol gelöst oder dispergiert und mit
18 Teilen ethoxylierter C₁₂-C₁₄-Fettalkohol (10ÄO)
5 Teilen Ditalgfettalkyldimethylammoniumchlorid
und ca 71,5 Teilen vollentsalztem Wasser auf 100 aufgefüllt.

Mit dem so erhaltenen Waschmittel wurde ein verschmutzter Baumwollappen gewaschen.

Waschbedingungen: Temperatur 50 ° C

Wasserhärte 0 ° DH

Flotte 1:20

Dosierung 5 g/l

Waschzeit 15 Min.

Waschcyclen 3 x und 10 x.

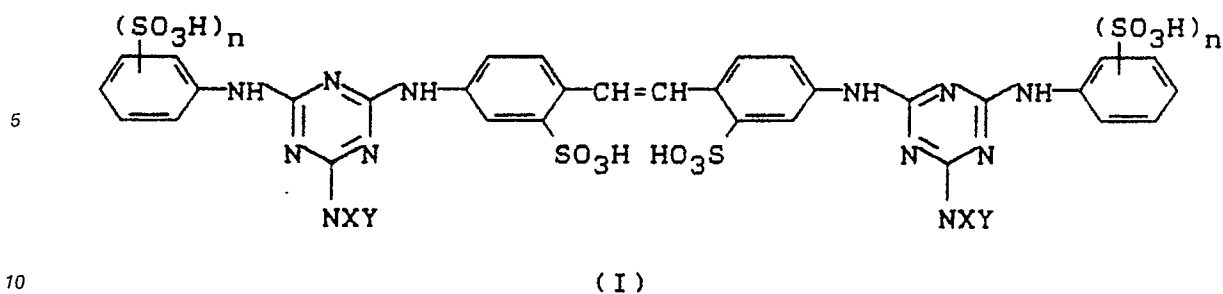
Die gewaschenen Lappen wurden gespült, getrocknet und gebügelt.

Man erhält neben einem sehr guten Reinigungseffekt eine hervorragende Aufhellung des Textilmateri-
als.

Ähnlich gute Ergebnisse erhält man mit den Weißtönern der Beispiele 2 - 5.

Ansprüche

1. Weißtönerhaltige Flüssigwaschmittel auf der Basis von nichtionischen Tensiden und kationischen Tensi-
den, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weißtöner eine Verbindung, die in Form der freien Säure der
Formel (I) entspricht



enthalten,

worin - unabhängig voneinander -

15 X Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, CH₂CH₂-Z oder Y,

Y -A-NVW,

X und Y gemeinsam den Rest -CH₂CH₂-NR-CH₂CH₂ bilden können,

A C₂-C₆-Alkylen oder C₂-C₆-Alkylen-O-C₂-C₆-Alkylen,

V/W C₁-C₄-Alkyl, das durch OH oder N(R)₂ substituiert sein kann,

20 V und W gemeinsam den Rest -CH₂CH₂-T-CH₂CH₂- bilden können,

T O, S, NR oder CH₂,

Z OH, CN, COOR, CONH₂ oder CON(R)₂,

R C₁-C₄-Alkyl und

n eine ganze Zahl von 0-2 bedeuten.

25 2. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Weißtöner der angegebenen Formel enthalten, worin

X Wasserstoff oder CH₂CH₂CONH₂,

A -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂-,

V/W C₁-C₂-Alkyl und

30 n 0 oder 1 bedeuten,

wobei sich die gegebenenfalls in dem Anilinoest enthaltende SO₃H-Gruppe in m- oder p-Stellung befindet.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 1940

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0021752 (S.C. JOHNSON & SON, INC.) * Seite 10, Zeile 29 - Seite 12, Zeile 17; Ansprüche 1-5 *	1	C11D3/42 C11D1/835
Y	SOAP AND CHEMICAL SPECIALTIES. vol. 64, no. 7, Juli 1988, NEW YORK US Seiten 44 - 50; w.r. findley: "Fluorescent Whitening Agents. Suppliers are challenged to keep pace with detergent industry innovations" * Seite 48, Spalte 3, Zeilen 4 - 24; Figur 2 *	1	
Y	US-A-3676339 (C.J. TSCHARNER) * das ganze Dokument *	1	
Y	FR-A-2073529 (SANDOZ SA) * das ganze Dokument *	1	
D	& DE-A-2060085		
Y	FR-A-2218336 (SANDOZ SA) * das ganze Dokument *	1	
D	& DE-A-2406883		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 SEPTEMBER 1990	Prüfer TETAZ F.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			