



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 427 670 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90810829.3

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/42**

22 Anmeldetag: 30.10.90

30 Priorität: 07.11.89 CH 4003/89

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.91 Patentblatt 91/20

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

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

54 **Flüssigwaschmittel.**

57 Flüssigwaschmittel enthaltend als optischen Aufheller 2,2'-Dichloro-5,5'-disulfodistyrylbiphenyl, Verfahren zur Herstellung und Verwendung des Flüssigwaschmittels zum Waschen und Vorbehandeln von textilen Geweben; es handelt sich um lagerbeständige Flüssigwaschmittel, die nicht sedimentieren, die gegen Bleichsysteme stabil sind und bei der Vorbehandlung keine Flecken bilden.

EP 0 427 670 A1

FLÜSSIGWASCHMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft Flüssigwaschmittel die als optischen Aufheller 2,2'-Dichloro-5,5'-disulfodistyrylbiphenyl enthalten.

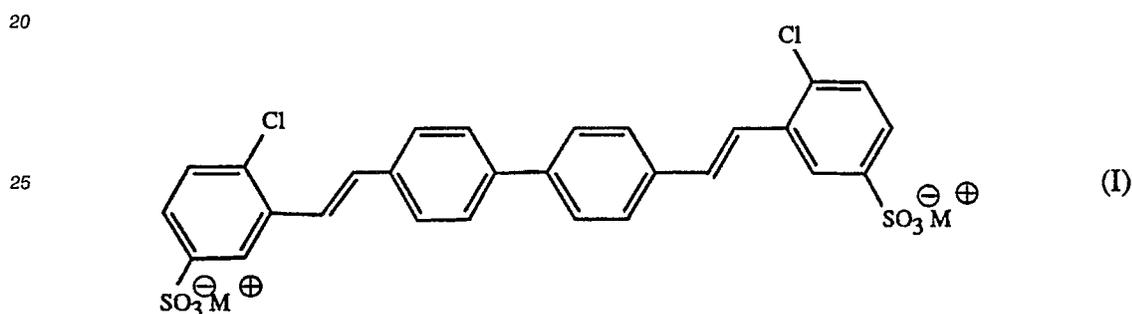
Die Verwendung von optischen Aufhellern in flüssigen Waschmitteln ist allgemein bekannt. Sie ziehen während der Behandlung auf das Waschgut auf und führen durch ihre spezielle
5 Lichtabsorption/Emissionseigenschaft zu einer Elimination der gelblichen Töne.

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 daher vorgeschlagen, monosulfonierte Stilbentriazolyl-, Triazin- oder Distyrylbiphenyl-Aufheller zu verwenden. Weiterhin werden in der EP-A-0 298 361 flüssige Waschmittel,
10 enthaltend disulfonierte Distyryl-Aufheller, beschrieben.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass die Bildung von hellen Flecken, bei weiterhin ausgezeichneter Aufhellwirkung verhindert werden kann, wenn 2,2'-Dichloro-5,5'-disulfodistyrylbiphenyl als optischer Aufheller in flüssige Waschmittel eingearbeitet wird.

Darüberhinaus sedimentiert der Aufheller nicht und das Flüssigwaschmittel ist klar, d.h. ohne Opaleszenz.
15

Gegenstand der Erfindung sind somit Flüssigwaschmittel enthaltend optische Aufheller, dadurch gekennzeichnet, dass der in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% vorliegende optische Aufheller aus einem Disulfonsäureaufheller der Formel



besteht, worin M[⊕] Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeutet.

Von besonderem praktischen Interesse sind Flüssigwaschmittel, welche den Aufheller der Formel (I) in einer Menge von 0,02 bis 0,3 Gew.-% enthalten.

M[⊕] in der Bedeutung eines salzbildenden Kations steht vorzugsweise für Alkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium sowie gegebenenfalls substituiertes Ammonium wie Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Mono-, Di- oder Tripropanolammonium oder Tri- oder Tetramethylammonium, vor allem jedoch für Natrium.
35

Die Aufheller der Formel (I) sind z.B. aus der DOS 25 04 276 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt nach bekannten Verfahren.
40

Üblicherweise können Flüssigwaschmittel 2-60 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische bzw. zwitterionische Tenside, 3-50 Gew.-% Builder, 25-95 Gew.-% Lösungsmittel und 0-30 Gew.-% Hilfsstoffe enthalten.

Im allgemeinen handelt es sich bei dem Tensid, bei dem Builder, dem Lösungsmittel und den Hilfsstoffen um Mischungen derselben.
45

Flüssigwaschmittel können 1-50 Gew.-%, vorzugsweise 10-40 Gew.-% anionische Tenside enthalten.

Anionische Tenside sind insbesondere solche vom Sulfat- oder Sulfonatyp und Seifen. Beispielsweise seien genannt: Alkyl- oder Alkylbenzolsulfate und -sulfonate (insbesondere C₁₁-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat), Fettsäuremonoglycerylsulfate und -sulfonate, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Fettalkoholethersulfate, Alkylglycerylethersulfonate, ethoxylierte Alkyl- und Alkylphenoylethersulfate, α-Sulfofettsäuren, 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren, β-Alkyloxyalkansulfonate. Die Substanzen können in Form ihrer Alkali metall-, insbesondere Natrium- und Kalium-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze vorliegen.
50

Flüssigwaschmittel können 1-30 Gew.-%, vorzugsweise 4-15 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten.

Nichtionische Tenside sind beispielsweise durch die Kondensation von Ethylenoxid mit einem Kohlenwasserstoff der ein aktives Wasserstoffatom trägt, wie z.B. eine Hydroxyl-, Carboxyl- oder Amidogruppe,

herstellbar. Bevorzugte Verbindungen sind C₁₂-C₁₅-Fettalkohole mit 4-10 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Weitere nichtionische Tenside welche Verwendung finden können, sind Amine und Aminoxide, wobei der Alkylrest aus etwa 8-28 Kohlenstoffatomen besteht.

Flüssigwaschmittel können 0-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,7-2 Gew.-% kationische Tenside enthalten.

5 Kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen, wie Cholinesterderivate, C₈-C₁₆-Alkyltrimethylammoniumsalze, C₈-C₁₆-Alkyldi(hydroxyethyl)methylammoniumsalze, C₈-C₁₆-Alkylhydroxyethylmethylammoniumsalze, C₈-C₁₆-Alkyloxypropyltrimethylammoniumsalze und C₈-C₁₆-Alkyloxypropyldihydroxyethylmethylammoniumsalze; wobei die Chloride, Bromide und Methylsulfate bevorzugt sind.

10 Flüssigwaschmittel können 0-60 Gew.-%, vorzugsweise 1-20 Gew.-% zwitterionische Tenside enthalten.

Zwitterionische Tenside sind beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen, Derivate von heterocyclischen, sekundären und tertiären Aminen oder Derivate von quartären Ammonium-, quartären Phosphonium- oder tertiären, Sulfoniumverbindungen. Alle diese Verbindungen weisen mindestens eine aliphatische gegebenenfalls verzweigte Kette auf, die etwa 3-18 Kohlenstoffatome enthält, und mindestens
15 einen aliphatischen Substituenten, der eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält, wie z.B. eine Carboxy-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppe.

Weitere mögliche Tenside oder Tensidgemische finden sich beispielsweise in der EP-A-0 167 205 und in den US-Patenten 3,929,678, 4,284,532, 4,285,841, 4,321,165 und 4,507,219.

Weiterhin können Flüssigwaschmittel 3-50 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-% Builder enthalten.

20 Unter einem Builder versteht man insbesondere einen wasserlöslichen anorganischen oder organischen Elektrolyten, aber auch z.B. nicht wasserlösliche Kalzium-Ionenaustausch-Materialien. Beispiele für Builder sind: Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate, -silikate, -sulfate, -chloride, Aminocarboxylate, Aminopolyacetate, Phytate, Polyphosphonate, Polycarboxylate (insbesondere Citrate), Nitrilotriessigsäure, organische Amine und Aminealze (insbesondere Triethanolamin), Natriumaluminiumsilicate und gegebenenfalls ethoxylierte (bevorzugt 1-10 mol Ethylenoxid pro mol Fettsäure) C₁₀-C₂₂-
25 Fettsäuren.

Weitere mögliche Builder und Gemische von Buildern werden z.B. in der EP-A-0 167 205 und in US 4,321,165 beschrieben.

Flüssigwaschmittel können 25-95 Gew.-%, vorzugsweise 30-60 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

30 Unter dem Lösungsmittel sind insbesondere Wasser und wassermischbare organische Lösungsmittel zu verstehen. Beispiele hierfür sind niedere Alkohole (insbesondere Ethanol), Diethylenglykolether und Polyethylenglykole.

Das Verhältnis organisches Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch zu Wasser beträgt im allgemeinen etwa 1:8 bis 3:1; es kann jedoch auch nur Wasser verwendet werden.

35 Weitere mögliche Lösungsmittelsysteme sind z.B. in der EP-A-0 2,93 040 beschrieben.

Weiterhin können Flüssigwaschmittel 0-30 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.-% Hilfsstoffe enthalten.

Beispiele für Hilfsstoffe sind: Enzyme, Enzymstabilisatoren, Schaumdämpfungsmittel, Antioxidantien, Konservierungs- und Desinfektionsmittel, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner bzw. Sequestriermittel, Vergrauungsinhibitoren, Schmutzentferner, Trübungsmittel, hydrotrope Verbindungen und Bleichmittelsysteme.
40 me.

Bevorzugte Bleichmittelsysteme sind Hypochlorite oder Hypochlorit freisetzende Substanzen, sowie Perverbindungen, wie Perborate, Persulfate, Perdisulfate, Perphosphate, Peroxycarbonsäuren bzw. deren Bildungskomponenten.

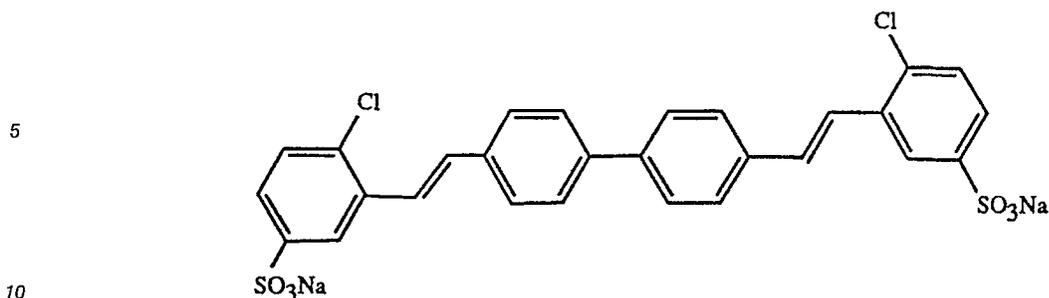
Diese Bleichmittelsysteme können sowohl dem Flüssigwaschmittel als auch dem Waschbad separat
45 zugegeben werden.

Weitere Beispiele für mögliche Hilfsstoffe finden sich in der DOS 27 56 583 und der EP-A-0 293 040.

Bevorzugt ist ein Flüssigwaschmittel, welches 0,02 bis 0,3 Gew.-% der Verbindung der Formel

50

55



10 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 4 bis 15 Gew.-% Polyethoxyfettalkohol, 5 bis 20 Gew.-% Builder, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polycarboxylate, Zeolite, Polyphosphate und Triethanolamin, einen niederen aliphatischen Alkohol, Hilfsstoffe und Wasser enthält.

15 Der Aufheller 2,2'-Dichloro-5,5'-disulfodistyryl-biphenyl kann auch in festen Waschpulvern eingesetzt werden. Dieses ist im Hinblick auf Lager- und Logistikkosten ein wesentlicher wirtschaftlicher Vorteil. In festen Waschmitteln verbessert der Aufheller, neben der Aufhellwirkung im Waschbad, auch den Weissaspekt des Waschpulvers.

20 Wegen der hohen Beständigkeit gegenüber Oxidationsmitteln von 2,2'-Dichloro-5,5'-disulfodistyryl-biphenyl können solche festen Waschmittel selbstverständlich auch Persäure-Bleichsysteme enthalten, ohne dass die Zerstörung des Aufhellers bei der Lagerung eintritt.

Die Flüssigwaschmittel sind durch Mischen und Homogenisieren von optischem Aufheller, den Tensiden, dem Builder, dem Lösungsmittel und gegebenenfalls den Hilfsstoffen erhältlich.

25 Verwendung finden die flüssigen Waschmittel vor allem zum Waschen und Vorbehandeln von textilen Geweben, wie beispielsweise Baumwolle enthaltende Gewebe. Bevorzugt sind Gewebe, die Baumwolle enthalten.

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

30 a) Aufheller/Waschmittel-Formulierung:

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

b) Ein 20 g Stück gebleichtes Baumwollgewebe wird auf einem Spannrahmen befestigt.

35 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 wird mit kaltem Wasser gespült und bei 70° C getrocknet.

40 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 mit einem RFC3-Photometer von Zeiss bestimmt. Beispiel 1: Man stellt ein flüssiges Waschmittel enthaltend

15 Teile C₁₁-C₁₃ Alkylbenzolsulfonat

14 Teile C₁₄-C₁₅ Polyethoxyfettalkohol (7 Ethylenoxid)

10 Teile Seife

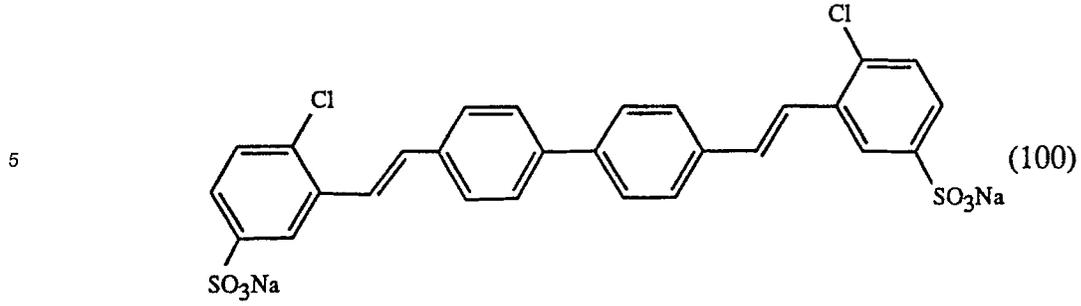
9 Teile Ethanol

5 Teile Triethanolamin

4 Teile Na-Citrat

43 Teile Wasser

50 und 0,1 Teile des optischen Aufhellers der Formel



10

her.

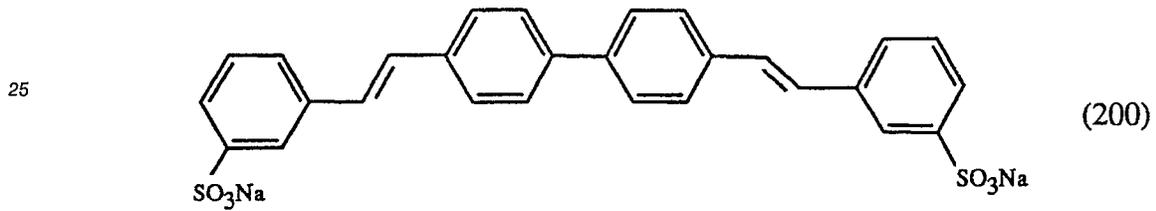
Der Fleckentest zeigt nur eine sehr geringe Bildung heller Flecken, bei sehr hohem Aufhellgrad.

Das erhaltene Flüssigwaschmittel stellt ein klares Mittel dar, das sehr lagerbeständig ist.

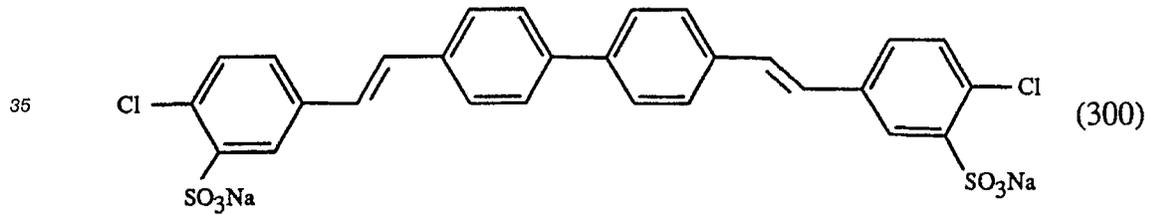
15

Vergleichsversuch:

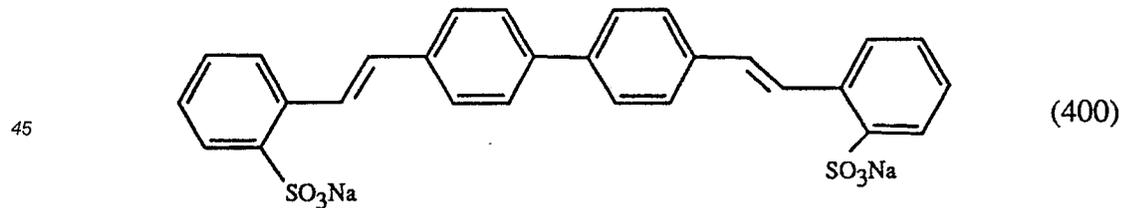
Der Fleckentest wird mit dem Waschmittel aus Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber der Aufheller der
20 Formel (100) durch denjenigen der Formel (200) bzw. (300) bzw. (400) ersetzt wird.



30



40



50 Die folgende Tabelle zeigt die Weissgradunterschiede zwischen behandelter und unbehandelter Fläche; je kleiner die Differenz ist, umso geringer ist die Spotting-Tendenz.

55

Aufheller	Weissgradunterschied
-----------	----------------------

5	(100)	15
	(200)	32
	(300)	37
	(400)	45

10

Beispiel 2: Durch Sprühtrocknung eines Slurry bestehend aus 1 Teil Wasser und 1 Teil Waschmittel A folgender Zusammensetzung

8,4 g lineares Dodecylbenzolsulfonat

3,1 g Talgalkohol-tetradecan-ethylenglykolether (14 AeO)

15 3,7 g Na-Seife (vorwiegend aus Behen-Säure und C₁₄-C₂₀-Säuren)

45,8 g Na-Tripolyphosphat

7,9 g Na-Silikat

2,0 g Mg-Silikat

1,2 g Carboxymethylcellulose

20 0,2 g Ethylendiamin-tetraacetat

22,2 g Na-Sulfat

0,1 g der Verbindung der Formel (100), (200) oder (300)

wird ein Waschmittelgranulat mit einer Restfeuchte von ca. 5 Gew.-% hergestellt.

25 4 g dieses Waschmittels werden in einem Liter Wasser (12° dH) bei einer Temperatur von 45° C gelöst.

Nach 3 Minuten werden 50 g Baumwoll-Gewebe dem Bad zugegeben und während 15 Minuten bei der Temperatur von 45° C gewaschen, dann unter fließendem Wasser 30 Sekunden gespült, und in einer Schwingmaschine bei einer Tourenzahl von ca. 1000 Umdrehungen/Min. während 30 Sekunden zentrifugiert. Dann wird das Baumwoll

30 Gewebe getrocknet und nach der Methode von Ganz mit einem Farbmessgerät (Zeiss RFC3) sein Weissgrad bestimmt.

Dieser Waschvorgang wird unter genau gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch unter Zugabe von Hypochlorit, entsprechend 0,5 g Aktivchlor im Liter Wasser, gleichzeitig mit dem Waschmittel. Nach gleicher Behandlung wird der Weissgrad des Versuches ohne Chlor mit demjenigen mit Chlor im 35 Waschbad verglichen: der Weissgrad-Unterschied gibt Auskunft über die Stabilität des Aufhellers gegenüber Hypochlorit, je kleiner die Differenz ist, umso weniger wird der Aufheller durch Chlor zerstört. Folgende Resultate werden erhalten:

Aufheller	Weissgradunterschied
-----------	----------------------

40

(100)	5
-------	---

(200)	18
-------	----

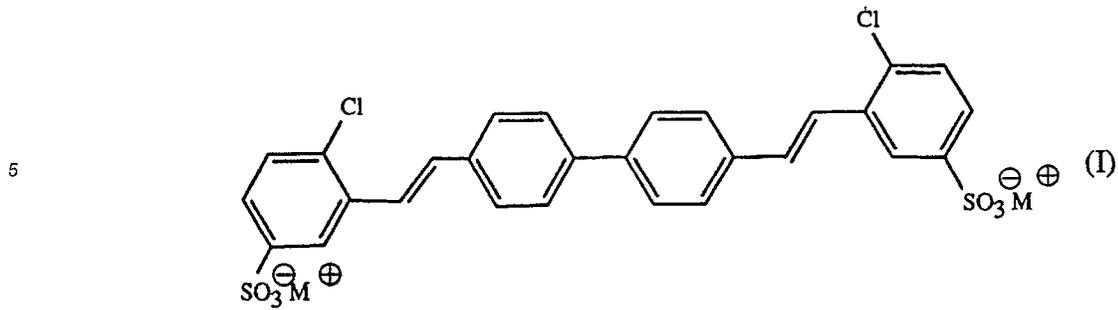
45

(300)	19
-------	----

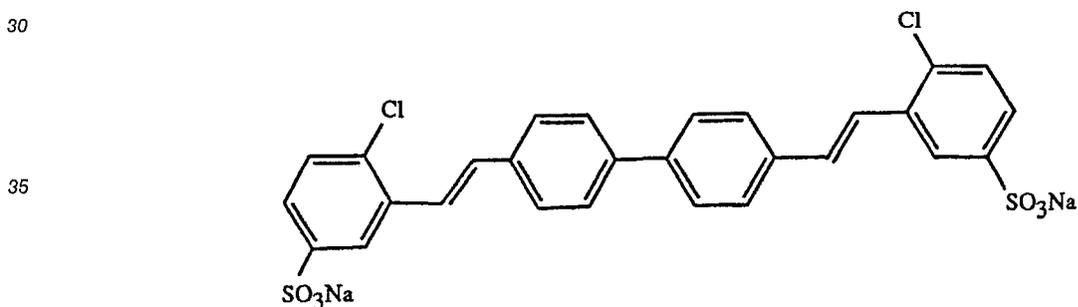
50 **Ansprüche**

1. Flüssigwaschmittel enthaltend optische Aufheller, dadurch gekennzeichnet, dass der in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-% vorliegende optische Aufheller aus einem Disulfonsäureaufheller der Formel

55



- besteht, worin M^{\oplus} Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeutet.
2. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% vorliegt.
3. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel (I) in einer Menge von 0,02 bis 0,3 Gew.-% vorliegt.
4. Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel neben dem optischen Aufheller 2-60 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische und zwitterionische Tenside, 3-50 Gew.-% Builder, 25-95 Gew.-% Lösungsmittel und 0-30 Gew.-% Hilfsstoffe enthält.
5. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel neben dem optischen Aufheller 1-50 Gew.-% anionische Tenside, 1-30 Gew.-% nichtionische Tenside, 5-20 Gew.-% Builder, 30-60 Gew.-% Lösungsmittel und 2-15 Gew.-% Hilfsstoffe enthält.
6. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel neben dem optischen Aufheller 10-40 Gew.-% anionische Tenside, 4-15 Gew.-% nichtionische Tenside, 5-20 Gew.-% Builder, 30-60 Gew.-% Lösungsmittel und 2-15 Gew.-% Hilfsstoffe enthält.
7. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel 0,02 bis 0,3 Gew.-% der Verbindung der Formel



- 10 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 4 bis 15 Gew.-% Polyethoxyfettalkohol, 5 bis 20 Gew.-% Builder, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polycarboxylate, Zeolite, Polyphosphate und Triethanolamin, einen niederen aliphatischen Alkohol, Hilfsstoffe und Wasser enthält.
8. Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel als Hilfsstoffe ein Bleichsystem enthält.
9. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel als Bleichsystem Hypochlorit oder Perverbindungen bzw. deren Bildungskomponenten enthält.
10. Flüssigwaschmittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel neben dem optischen Aufheller anionische Tenside, ein festes Persäure abgebendes wasserlösliches Mittel und gegebenenfalls weitere Waschmittelzusätze enthält.
11. Herstellung der Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, durch Mischen und Homogenisieren von optischem Aufheller, den Tensiden, dem Builder, dem Lösungsmittel und gegebenenfalls den Hilfsstoffen.
12. Verwendung der Flüssigwaschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Waschen und Vorbehandeln von textilen Geweben.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 298 361 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeilen 15 - 55; Ansprüche 1, 2, 6 * - - - -	1-7,10	C 11 D 3/42
A	EP-A-0 002 746 (HENKEL KGAA) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 18 * - - - -	8-10	
A	DE-A-2 808 927 (HENKEL KGAA) * das ganze Dokument * - - - -	1-10	
A	RESEARCH DISCLOSURE, no.129, Januar 1975, HAVANT GB, Seite 30 "FLUORESCENT WHITENING AGENTS" - - - - -	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		13 Dezember 90	
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	