



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **92810974.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/42, C11D 3/39**

㉔ Anmeldetag : **10.12.92**

③① Priorität : **19.12.91 CH 3777/91**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
23.06.93 Patentblatt 93/25

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

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

⑦② Erfinder : **Eckhardt, Claude, Dr.**
16, Rue des Jonquilles
F-68400 Riedisheim (FR)

⑤④ **Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion.**

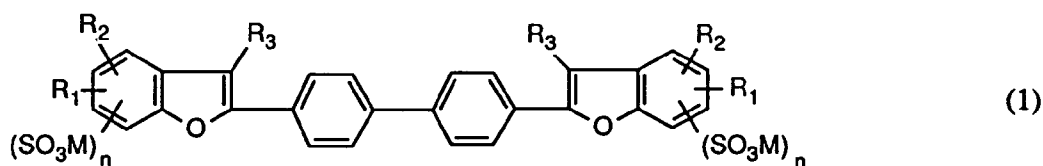
⑤⑦ Beschrieben wird eine lagerstabile Bleichmittel-Dispersion, die neben mindestens einer Persäure oder deren Salzen, einen oder mehrere optische Aufheller vom Bis-benzo-furanyl-Typ enthält, sowie die Herstellung und Verwendung dieser Bleichmittel-Dispersion zum gleichzeitigen Bleichen und Aufhellen von Geweben im Haushalt und in der Industrie, bei Temperaturen ab +10°C oder höher.

Die Erfindung betrifft eine lagerstabile Bleichmittel-Dispersion, die neben mindestens einer Persäure oder deren Salzen, einen oder mehrere optische Aufheller vom Bis-benzofuranyl-Typ enthält, sowie die Herstellung und Verwendung dieser Bleichmittel-Dispersion zum gleichzeitigen Bleichen und Aufhellen von Geweben im Haushalt und in der Industrie, bei Temperaturen ab +10°C oder höher.

Kombinationen von optischen Aufhellern mit Persäuren sind bereits vielfach im Einsatz. Durch den Wunsch bunte Textilien nicht mehr separat zu waschen, sowie aus Energiespar-Gründen, wird in vielen Ländern die Wäsche nicht mehr bei 90 bis 95°C oder durch Kochen sondern bei tieferen Temperaturen gewaschen bzw. gebleicht. Um bei diesen Temperaturen gute Bleicheffekte zu erzielen, war man gezwungen zu Persäuren mit stärkerer Bleichwirkung überzugehen (EP-A-145 438, GB-2141754, GB-2141755, US-4 028 263). Insbesondere werden Bleichmittel, z.B. flüssige Bleichmittel-Formulierungen angeboten, die separat dem Waschbad zugegeben werden. Diese Produkte enthalten hohe Konzentrationen an Oxidationsmitteln, wie z.B. Persäuren, die konventionelle optische Aufheller im Waschbad zerstören können.

Es wurde nun gefunden, dass Bis-benzofuranyl-Verbindungen, die am heterocyclischen Ring substituiert sind, überlegene optische Aufhelleigenschaften zeigen und in flüssigen Bleichmittel-Dispersionen eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber den zugesetzten Persäuren aufweisen. Diese speziellen Bis-benzofuranyl-Verbindungen können in konzentrierte Bleichmittel eingearbeitet werden. Sie zeigen darin gute Aufhelleffekte und sind bei 20°C über Monate stabil oder werden höchstens in einer in der Praxis nicht störenden Menge abgebaut.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine wässrige lagerstabile Bleichmittel-Dispersion enthaltend 2 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, einer oder mehrerer Persäuren, persäurebildender Systeme oder deren Salze, sowie 0,01 bis 1 Gew.% eines optischen Aufhellers oder einer Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Bis-benzofuranyl-Aufheller der Formel (1)



sind, worin

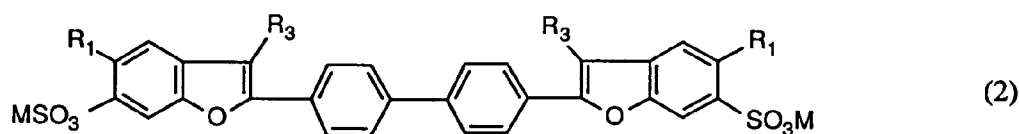
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Benzyloxy oder Phenoxy,

R₃ C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Phenyl,

M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n 1 bis 4 bedeuten.

Bevorzugte Bleichmittel enthalten einen optischen Aufheller der Formel (2)



worin

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Benzyloxy oder Phenoxy und

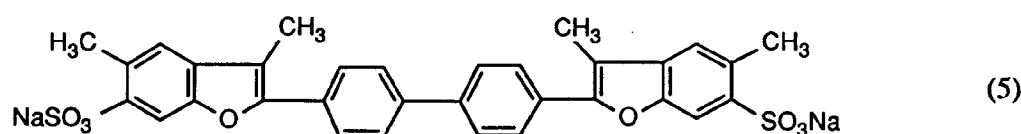
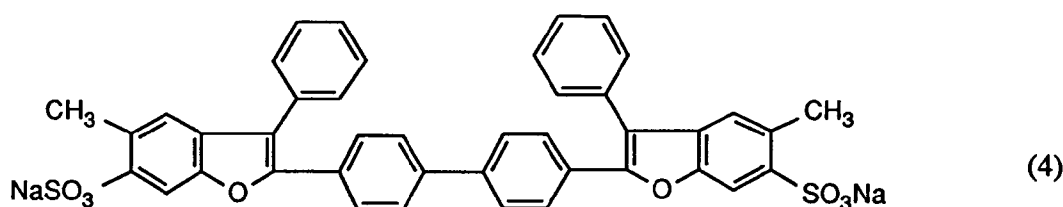
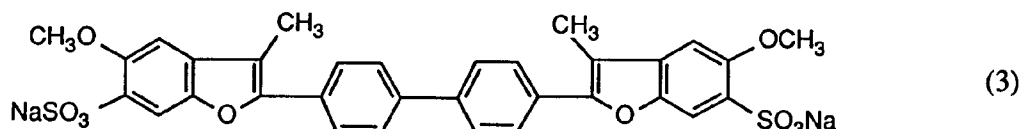
R₃ C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Phenyl und

M Wasserstoff, Alkalimetallion oder Ammoniumion

bedeutet.

Beispiele für C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy sind Methyl, Ethyl, Butyl und tert-Butyl sowie Methoxy, Ethoxy und Butoxy. Bei den Alkalimetallionen sind aus praktischen Überlegungen Natrium und Kalium bevorzugt.

In besonders bevorzugten optischen Aufhellern der Formel (2) steht R₁ für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und R₃ für Methyl, Ethyl oder Phenyl, wobei den optischen Aufhellern der Formeln (3), (4) und (5)



besondere Bedeutung zukommt.

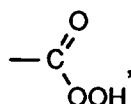
Der Gehalt an optischem Aufheller beträgt 0,01 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Die optischen Aufheller der Formeln (1) bis (5) sind bekannt und können z.B. gemäß EP-A-395 588 hergestellt werden.

Die in den Bleichmittel-Dispersionen vorhandenen Persäuren, persäurebildenden Systeme oder deren Salze werden bevorzugt in einer Menge von 2 bis 70 Gew.% und besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zugesetzt.

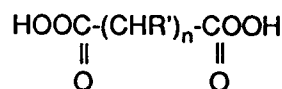
Als Persäuren kommen alle anorganischen Persäuren in Frage wie Perborate, Persulfate und besonders Wasserstoffperoxid.

Es können jedoch auch organische Systeme die eine oder mehrere Peroxidgruppen, wie z.B.



enthalten eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind:

. Diperoxyalkyldicarbonsäuren der allgemeinen Formel



worin R' = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und n = 5 bis 15 ist,

. Phthaloaminopersäuren wie sie z.B. in der EP-A-325 288 beschrieben sind,

. Sulfonylpersäuren wie sie z.B. in der US-A-5 004 558 und US-A-4 822 510 beschrieben sind,

. oder andere gebräuchliche Persäuren, wie sie z.B. in der EP-A- 168 204, EP-A-233 730, US-A-5 055 218 oder der US-A-5 059 344 beschrieben sind.

Bevorzugt sind hierbei Wasserstoffperoxid und Diperoxyalkyldicarbonsäuren, wie die Diperoxydodecandicarbonsäure, oder Mischung davon.

Anstelle der Persäuren oder zu deren Unterstützung können persäurebildende Systeme zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Tetraacetythyldiamin (TAED), Salze des Nonoyloxybenzolsulfonats (NOBS), des iso-Nonoyloxybenzolsulfonats (i-NOBS) oder Verbindungen wie sie in der DE-A-3 731506, US-A-4 778 618, EP-A-426 217, US-A-4 735 740 oder der EP-A-333 248 genannt sind.

Zur Aktivierung der Persäuren können 0,01 bis 5 Gew.% und bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen, eines Katalysators oder eines Katalysatorenngemisches zugesetzt werden.

5 Geeignete Katalysatoren sind z.B. Übergangsmetallverbindungen wie Kupfer-, Kobalt- und Mangan-Verbindungen. Als Beispiele seien CuSO_4 , Kobalt-Amin-Komplexe oder Mangan-Komplexe mit mehrzähligen Liganden genannt.

Die Bleichmittel-Dispersion kann darüberhinaus noch weitere Zusätze enthalten wie :

- a) 0 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.% eines oder mehrerer Sulfonate,
- b) 0 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside,
- 10 c) 0 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.% einer oder mehrerer Fettsäuren und
- d) 0 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew.% eines oder mehrerer Phosphonate.

In Frage kommende Sulfonate sind z.B. wasserlösliche Salze von Alkylphenylsulfonaten, Paraffinsulfonaten, α -Olefin-sulfonaten, Fettsäuremonoglycerinsulfonaten, 2-Acyloxy-Alkan-1-sulfonaten und β -Alkyloxy-Alkylsulfonaten, wie sie in der GB-A-2 141 754 genannt sind. Beispielhaft seien Natriumpentadecylsulfonat oder 15 Sulfobernsteinsäuredioctylester und besonders die C_9 - C_{15} -Alkylphenylsulfonate genannt.

Als Beispiele für nichtionische Tenside seien Verbindungen genannt, die durch die Kondensation von Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Gemisch aus beiden mit einem Kohlenwasserstoff, der ein aktives Wasserstoffatom trägt, entstehen.

Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit einem aktiven Wasserstoffatom sind:

- 20 . niedermolekulare, aliphatische Polyole,
- . gesättigte und/oder ungesättigte Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen,
- . Alkylphenole mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest,
- . Hydroxybiphenyle,
- . gesättigte und ungesättigte Fettamine mit 8 bis 22 C-Atomen,
- 25 . gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, oder
- . gesättigte und ungesättigte Fettsäure-(N,N-bis-hydroxyalkyl)amide,

wobei auf 1 Mol der genannten Verbindungen vorzugsweise 4 bis 100 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid kommen. Als Beispiele seien die Fettalkoholethoxylate genannt. Es können aber auch Gemische dieser Umsetzungsprodukte untereinander verwendet werden. Diese Gemische erhält man durch Mischen einzelner Umsetzungsprodukte oder direkt durch Ethoxylierung eines Gemisches der den Umsetzungsprodukten zugrundeliegenden Verbindungen.

Desweiteren kommen Alkyl- oder Alkylen-, mono- oder polyglucoside in Frage. Diese weisen bevorzugt Alkyl- oder Alkylengruppen mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen sowie 1-10 Glucosideinheiten auf. Beispiele hierfür sind Nonyldiglusosid und Allyl(C_{12} - C_{15})-poly(1-10)-glucosid. Weiterhin können Sorbitanester wie z.B. Polyoxyethylen-sorbitanmonopalmitat, Fettsäureethanolamide wie z.B. Kokosfettsäurediethanolamid und Fettsäureethanolaminooxide wie z.B. Tetradecylaminooxid verwendet werden.

Als Fettsäuren können gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Öl-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Kokosnuss-, Palmkernsäure oder deren Salze, z.B. die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden, wobei die Kokosfettsäurederivate besonders bevorzugt sind.

40 Beispiele für die Gruppe der Phosphonate und Polyphosphonate sind z.B. Aminotrimethylphosphonsäure, Aminotriethylphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylphosphonsäure und Diethylendiamintetramethylphosphonsäure sowie Verbindungen, wie sie in der US-A-4 321165 beschrieben sind.

Neben diesen Zusätzen sind noch weitere Zusätze möglich, wie weitere Tenside, Emulgatoren, Verdicker, Schaumregulatoren, Stabilisatoren, Geruchsverbesserer, Sequestriermittel, Salze oder Farbstoffe.

45 Hergestellt wird die Bleichmittel-Dispersion indem man den oder die optischen Aufheller als feuchten Presskuchen oder trockenes Pulver mit einer oder mehreren Persäuren oder persäurebildenden Systemen zusammen mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und homogenisiert. Die so erhaltene Bleichmittel-Dispersion ist über Monate stabil und sedimentiert nicht.

Dank der erfindungsgemässen Kombination der Persäuren mit den spezifischen Aufhellern ist es möglich 50 eine flüssige Bleichmitteldispersion anzubieten, die dem üblichen Standard entspricht, ab +10°C, bevorzugt im Bereich +10°C bis +60°C und besonders bevorzugt im Bereich +15°C bis +40°C, einsetzbar ist und zusätzlich eine erhöhte Lagerstabilität besitzt.

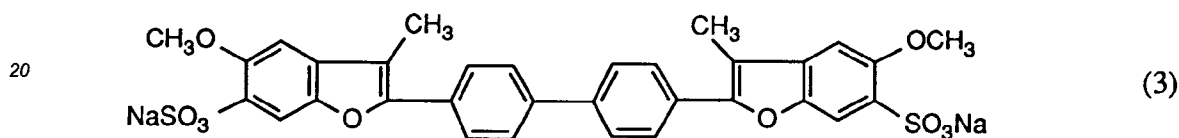
In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht. Die Temperatur ist in Celsiusgraden angegeben.

55 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 1:

Es wird eine Formulierung mit folgender Zusammensetzung hergestellt :

5	6,2	Teile	Sekundäres Alkansulfonat (Hostapur SAS 60 [®])
	1,6	Teile	Nichtionogenes Alkoholethoxylat (Tergitol 15-S-7 [®])
	1,6	Teile	Kokosfettsäure-Derivat (Edenor K12/28 [®])
10	7,5	Teile	Wasserstoffperoxid
	5,0	Teile	Diperoxidodecandicarbonsäure
	2,4	Teile	Natriumsulfat
15	0,13	Teile	Phosphonat (Sequion 40Na32 [®])
	0,1	Teile	des optischen Aufhellers der Formel (3)



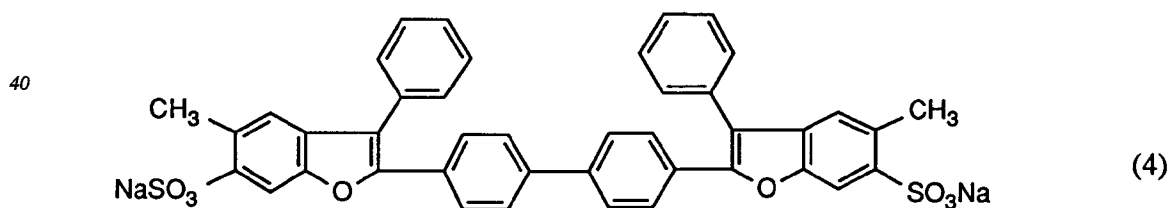
25 75,47 Teile Wasser.

Dazu werden alle Komponenten bis auf die Persäure und den optischen Aufheller unter Rühren in erwärmtes deionisiertes Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Persäure und der optische Aufheller zugegeben.

30 Der optische Aufheller lässt sich ohne sichtbares Sedimentieren einarbeiten und seine Menge wird, nach der Neutralisation des Oxidationsmittels mit Hydrosulfit, spektroskopisch zu 100 % der eingesetzten Menge bestimmt. Die erhaltene Dispersion ist stabil.

Beispiel 2:

35 Wie Beispiel 1, wobei jedoch als optischer Aufheller ein solcher der Formel (4)



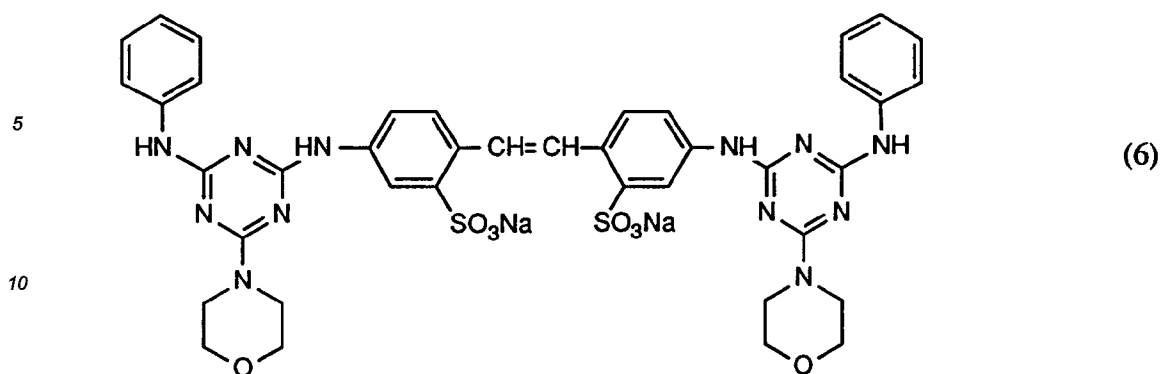
45 verwendet wird. Man erhält ein gleich gutes Ergebnis.

Beispiel 3:

50 Die Bleichmittel-Dispersionen gemäß Beispielen 1 und 2 werden während 14 Tagen bei einer Temperatur von 20°C unter Lichtabschluss gelagert. Bei der Bestimmung des Gehaltes an optischen Aufheller ergibt sich in beiden Fällen ein Gehalt von 100% des Ausgangswertes.

Beispiel 4: (Vergleichsbeispiel)

55 Wie Beispiel 1, wobei jedoch als optischer Aufheller ein solcher der Formel (6)



15 (EP-A-345 765) verwendet wird. Nach 14-tägiger Lagerung bei 20°C unter Lichtabschluss liegt hier der Gehalt an optischen Aufheller nur noch bei 15% des Ausgangswertes.

Beispiel 5:

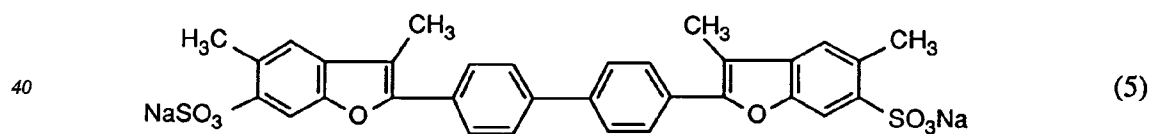
20 Es wird wie in den Beispielen 1, 2 und 4 verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dass die Lagerung der Formulierung bei 37°C erfolgt. Bei der Bestimmung des Gehaltes an optischen Aufheller ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

Tabelle 1

Optischer Aufheller	Gehalt an optischem Aufheller nach 14 Tagen bei 37°C
(3)	70%
(4)	80%
(6)	0%

Beispiel 6:

³⁵ Wie Beispiel 1, wobei jedoch als optischer Aufheller ein solcher der Formel (5)

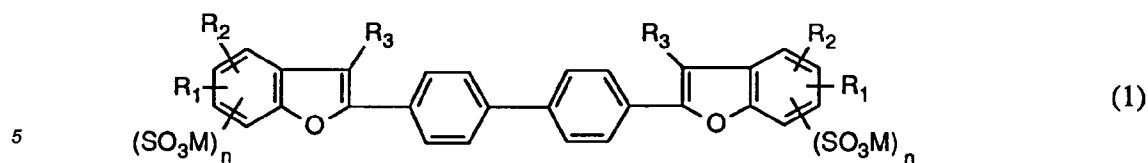


verwendet wird.

Der Gehalt an optischem Aufheller beträgt nach 3 Tagen bei 26°C 85 % der Ausgangsmenge.

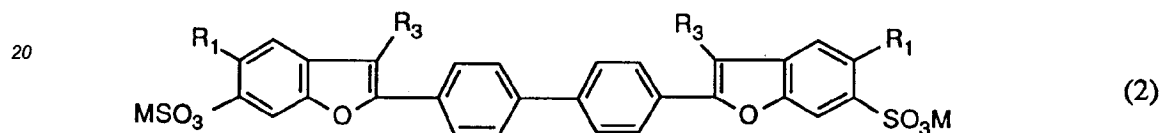
Patentansprüche

- 50 1. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion enthaltend 2 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, einer oder mehrerer Persäuren, persäurebildender Systeme oder deren Salze sowie 0,01 bis 1 Gew.% eines optischen Aufhellers oder einer Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Bis-benzofuranyl-Aufheller der Formel (1)



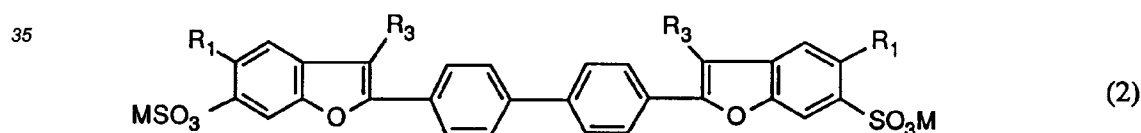
sind, worin
 10 R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Benzyloxy oder Phenoxy,
 R_3 C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder Phenyl,
 M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und
 n 1 bis 4
 bedeuten.

- 15 2. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen optischen Aufheller der Formel (2)



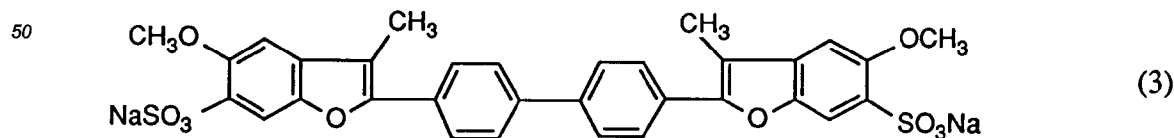
25 enthält, worin
 R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Benzyloxy oder Phenoxy und
 R_3 C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder Phenyl und
 M Wasserstoff, Alkalimetallion oder Ammoniumion
 bedeutet.

- 30 3. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen optischen Aufheller der Formel (2)



40 enthält, worin
 R_1 Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und
 R_3 Methyl, Ethyl oder Phenyl und
 M Wasserstoff oder ein Alkalimetallion
 bedeutet.

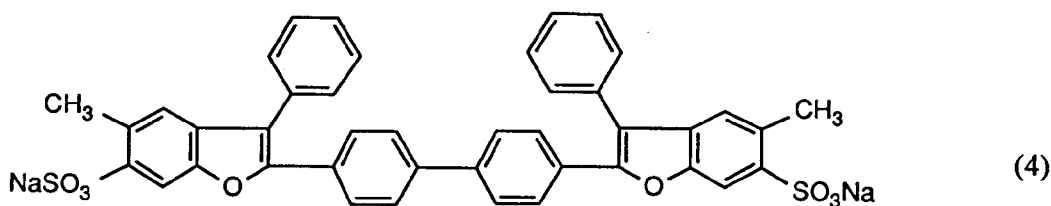
- 45 4. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen optischen Aufheller der Formel (3)



55 enthält.

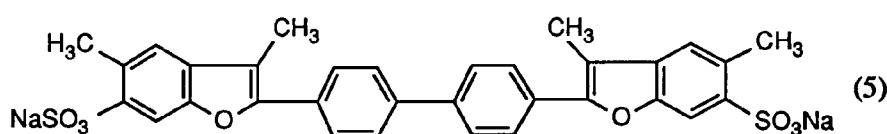
5. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen opti-

schen Aufheller der Formel (4)



enthält.

- 15 6. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen optischen Aufheller der Formel (5)

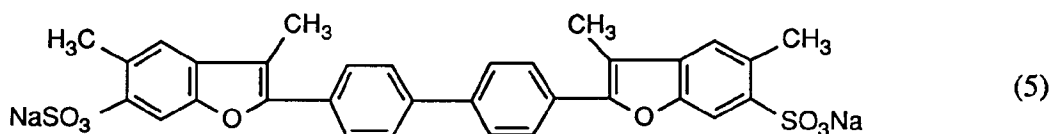
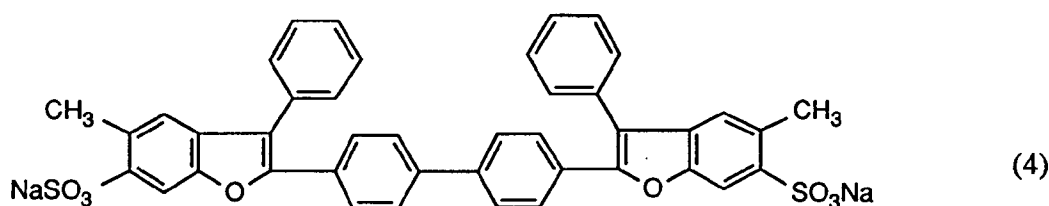
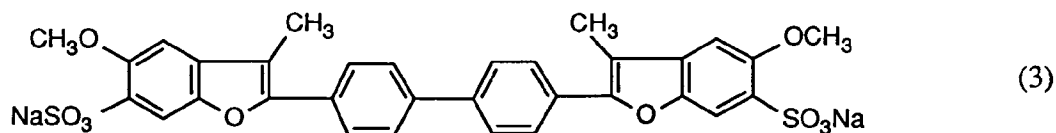


enthält.

- 25 7. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an optischem Aufheller 0,05 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, beträgt.
- 30 8. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Persäuren, persäurebildenden Systemen oder deren Salzen 5 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, beträgt.
- 35 9. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Persäuren Perborate, Persulfate, Wasserstoffperoxid, Diperoxyalkyldicarbonsäuren, Phthaloaminopersäuren oder Sulfonypersäuren verwendet werden.
- 40 10. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Persäuren Wasserstoffperoxid, Diperoxydodecandicarbonsäure oder eine Mischung aus beiden verwendet wird.
- 45 11. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als persäurebildende Systeme Tetraacetylenhendiämin (TAED), Salze des Nonoyloxybenzolsulfonats (NOBS), des iso-Nonoyloxybenzolsulfonats (i-NOBS) oder Sulfonat-phenylbenzoate Verwendung finden.
- 50 12. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, eines Katalysators oder eines Katalysatorgemisches enthält.
- 55 13. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, eines Katalysators oder eines Katalysatorgemisches enthält.
14. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe der Übergangsmetallverbindungen stammt.
15. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Kupfer-, Kobalt- oder Mangan-Verbindung ist.
16. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung,
- a) 0 bis 10 Gew.% eines oder mehrerer Sulfonate,

- b) 0 bis 10 Gew.% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside,
- c) 0 bis 5 Gew.% einer oder mehrerer Fettsäuren und
- d) 0 bis 1 Gew.% eines oder mehrerer Phosphonate enthält.

- 5 17. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung,
- a) 5 bis 10 Gew.% Wasserstoffperoxid,
 - b) 3 bis 7 Gew.% Diperoxydodecandicarbonsäure,
 - c) 0,05 bis 0,25 Gew.% eines optischen Aufhellers der Formel (3), (4) oder (5)



- d) 0 bis 7 Gew.% eines sekundären Alkylsulfonates,
 - e) 1 bis 8 Gew.% eines nichtionischen Alkoholethoxylates,
 - f) 0 bis 3 Gew.% eines Kokosfettsäure-Derivates,
 - g) 0 bis 0,5 Gew.% eines Phosphonates
- enthält.

- 40 18. Lagerstabile Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Zusätze wie Tenside, Emulgatoren, Verdicker, Schaumregulatoren, Stabilisatoren, Geruchsverbesserer, Sequestriermittel, Salze oder Farbstoffe enthält.

- 45 19. Verfahren zur Herstellung der Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die optischen Aufheller als feuchten Presskuchen oder trockenes Pulver mit einer oder mehreren Persäuren oder den persäurebildenden Systemen zusammen mit Wasser und gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen vermischt und homogenisiert.

- 50 20. Verwendung der Bleichmittel-Dispersion gemäss Anspruch 1 zum Bleichen von Textilmaterial ab 10°C.