



CH 682748 A5

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 682748 A5

51 Int. Cl. ⁵ :	C 09 K	11/06
	C 09 B	67/42
	C 11 D	3/42
	D 06 L	3/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT** A5

21 Gesuchsnummer: 3245/91

22 Anmeldungsdatum: 07.11.1991

24 Patent erteilt: 15.11.1993

45 Patentschrift veröffentlicht: 15.11.1993

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

72 Erfinder:
Fringeli, Werner, Dr., Laufen
Zelger, Josef, Riehen

54 **Lagerstabile Formulierung von optischen Aufhellermischungen.**

57 Lagerstabile Formulierungen von Aufhellermischungen enthaltend mindestens zwei anionische optische Aufheller, die vorzugsweise mindestens einen Sulfonsäurerest enthalten, in einer Menge von 10 - 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, ein anionisches Polysaccharid und Wasser sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe und Dispergiermittel. Diese Formulierungen werden zur Herstellung von Waschmitteln verwendet.



CH 682748 A5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile optische Aufhellerformulierungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Heutzutage werden optische Aufheller bevorzugt in Form wässriger Lösungen oder Suspensionen in den Handel gebracht. Hierzu werden z.B. die feuchten Filterkuchen oder auch die trockenen Pulver mit Wasser aufgeschlämmt. Diese Suspension wird mit Dispergatoren und Verdickungsmitteln zur Erhöhung von Homogenität, Benetzbarkeit und Stabilität versetzt. Zu diesen Hilfsstoffen setzt man häufig noch einen Elektrolyten hinzu. Die bisher verwendeten Hilfsstoffe konnten jedoch ein Sedimentieren der Aufheller und/oder eine hohe Viskositätszunahme, insbesondere bei hohen Lagertemperaturen, nicht über einen längeren Zeitraum verhindern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man lagerstabile Formulierungen von konzentrierten, wässrigen Aufhellermischungen erhält, wenn man zu der wässrigen Suspension derartiger Aufhellermischungen ein anionisches Polysaccharid in geringen Mengen in Kombination mit Elektrolyten und Dispergatoren zugibt. Derartige Suspensionen setzen sich während der Lagerung kaum ab. Zusätzlich zu dem guten Sedimentationsverhalten bleiben die Suspensionen während der Lagerung homogen.

Die optischen Aufhellerformulierungen gemäss der Erfindung sind demnach gekennzeichnet durch einen Gehalt an:

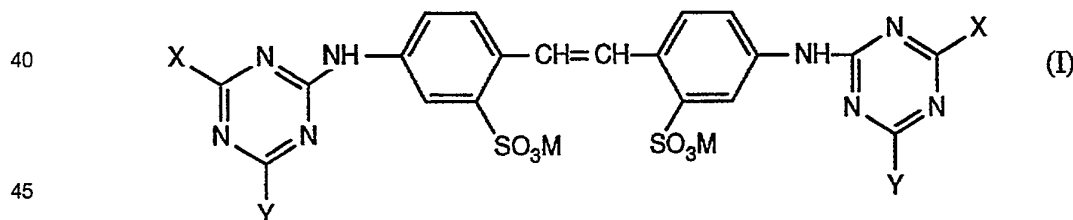
- a) 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eine Mischung von mindestens zwei anionischen optischen Aufhellern,
- b) 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines Elektrolyten oder eines Elektrolytengemisches,
- c) 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids,
- d) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines oder mehrerer Dispergatoren,
- e) gegebenenfalls weitere Zusätze und
- f) Wasser.

Diese neuen Formulierungen stellen Suspensionen dar und sind stabil bei einer Temperatur von -5°C bis 60°C während 6 Monaten.

Vorzugsweise enthalten solche Formulierungen anionische optische Aufheller, die mindestens einen Sulfonsäurerest enthalten.

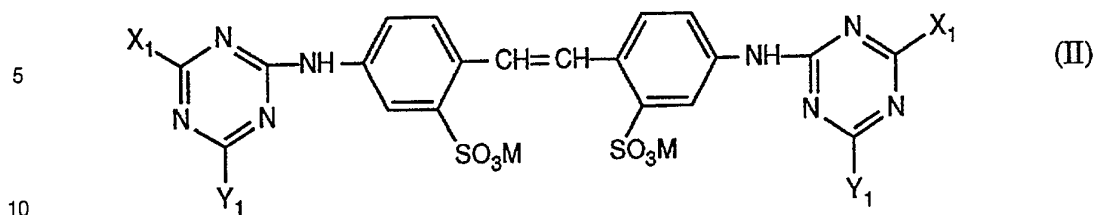
Als optische Aufheller sind beispielsweise genannt:

- a) Aufheller der Triazinreihe der Formel:



worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können und einen sekundären oder tertiären Aminrest oder eine unsubstituierte, mono- oder di-substituierte Alkoxygruppe bedeuten, und M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation bedeutet. Als sekundäre und tertiäre Aminreste kommen z.B. eine unsubstituierte oder mit C_1 - C_4 Alkyl-, C_1 - C_4 Alkoxy-, Sulfo-, Halogen-, Cyano-, oder Carboxygruppen ein oder mehrfach substituierte Phenylaminogruppe, Morpholin, Piperidin, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, β -Hydroxy-ethylamin, β -Hydroxy-propylamin, β -Cyano-ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, bis- β -Hydroxyethylamin, N-Methyl-N-ethylamin, N-Methyl-N- β -hydroxyethylamin, N-Ethyl-N- β -hydroxyethylamin, N-Methyl-N- β -hydroxypropylamin, N-Ethyl-N- β -hydroxypropylamin, Benzylamin, N- β -hydroxyethyl-benzylamin, Cyclohexylamin, N-Ethyl-cyclohexylamin, 2-Methoxy-ethylamin, N-Methyl-2-methoxyethylamin, 2-Ethoxy-ethylamin, 3-Methoxy-propylamin in Frage. Als Beispiele für unsubstituierte, mono- oder di-substituierte Alkoxygruppen seien die Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, Butoxy-, β -Hydroxy-ethoxy-, β -Methoxy-ethoxy-, und β -Ethoxy-ethoxy-Gruppen genannt.

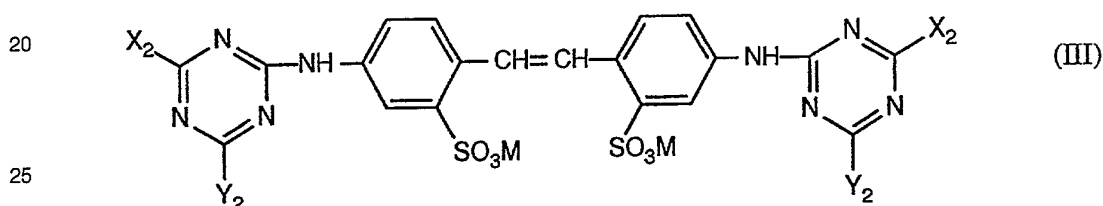
Von besonderem Interesse sind optische Aufheller der Formel:



15
20

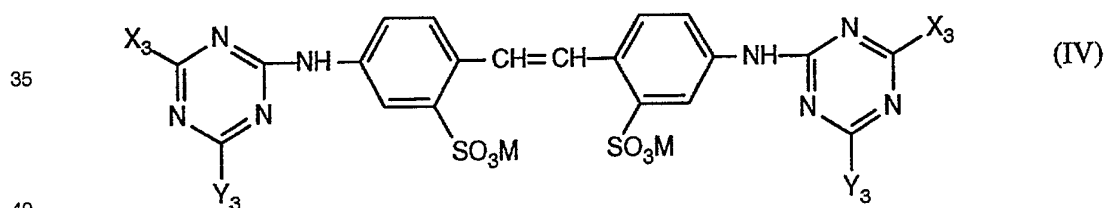
worin X₁ und Y₁, die gleichartig oder verschieden sein können, eine Phenylaminogruppe, welche gegebenenfalls durch Alkylreste mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen mono- oder disubstituiert ist, die Morpholinogruppe, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroxylreste substituiert sein kann, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation darstellt.

Ferner kommen in Frage optische Aufheller der Formel:



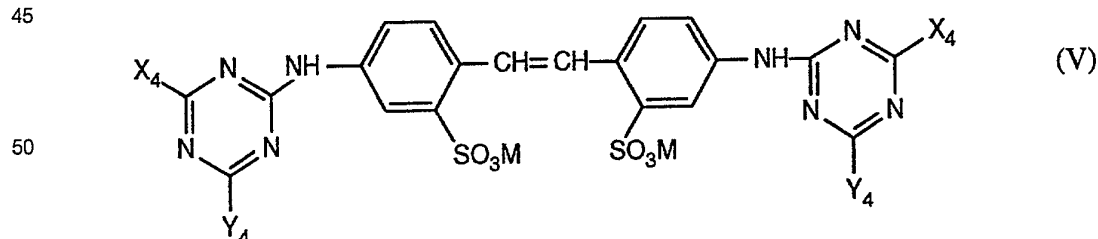
30
35

worin X₂ und Y₂, die gleichartig oder verschieden sein können, die Phenylamino-, die Morpholino-, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroxylreste substituiert sein kann und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten, optische Aufheller der Formel:



45

worin X₃ und Y₃, die gleichartig oder verschieden sein können, eine Phenylamino-, Morpholino-, die N-Methyl-N-ethanolaminogruppe und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten, optische Aufheller der Formel:

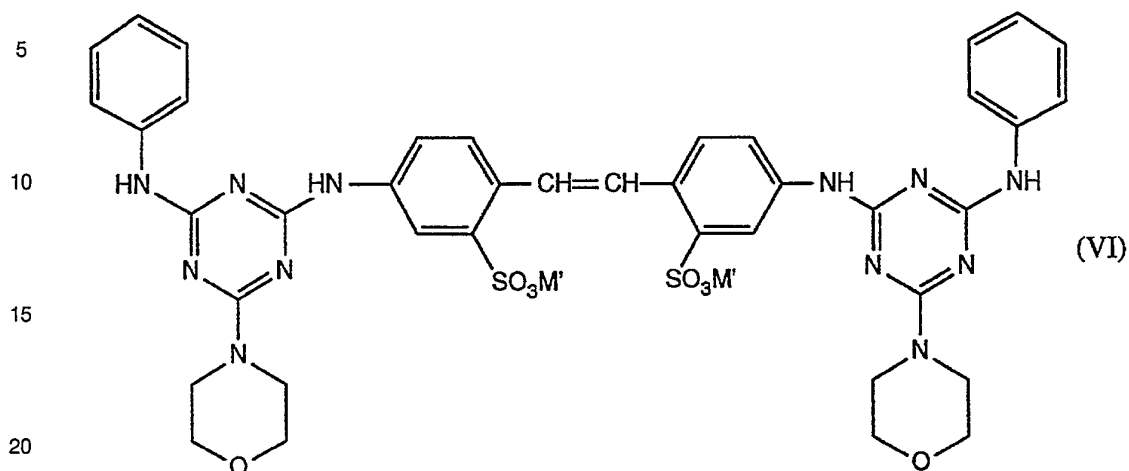


55
60

worin X₄ und Y₄, die gleichartig oder verschieden sein können, die Morpholino- oder die N-Methyl-N-ethanolaminogruppe und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten,

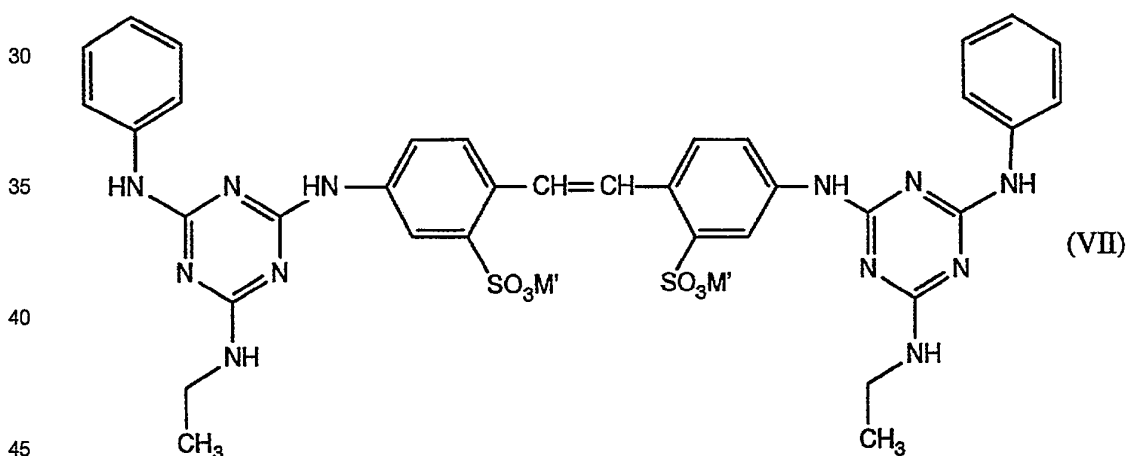
65

optische Aufheller der Formel:



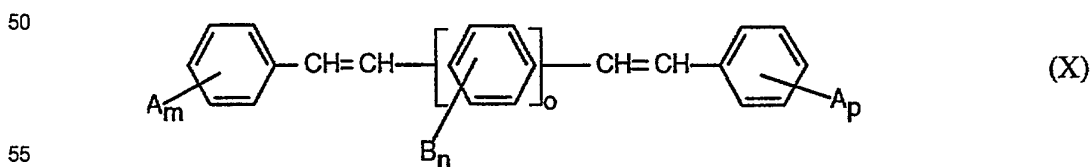
25
30
35
40
45

worin M' ein Alkalimetallion bedeutet, wobei im Falle dieses optischen Aufhellers zweckmässig ein Gehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung an einem starken Elektrolyten vorhanden ist,
sowie optische Aufheller der Formel:



worin M' ein Alkalimetallion bedeutet.

b) Aufheller der Distilbenreihe, so zum Beispiel Verbindungen der Formel:

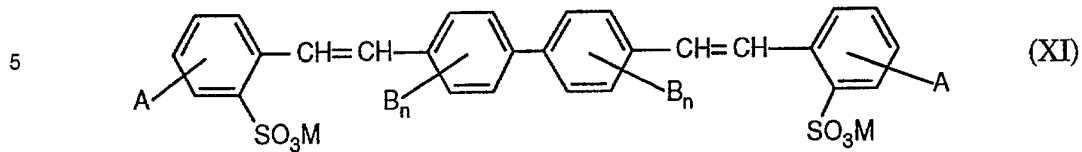


wobei A = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen und B = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens ein Substituent A = Sulfonsäurerest ist und m, n, o, p unabhängig voneinander eine Zahl 1 oder 2 bedeuten.

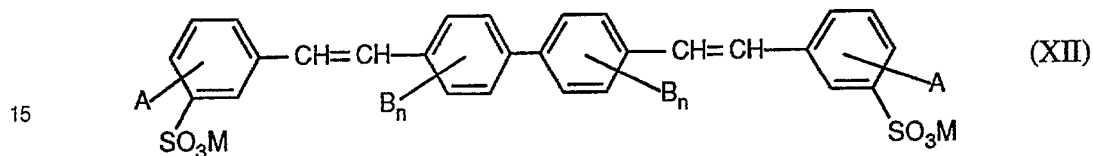
60
65

Bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen o = 2 ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Verbindungen der Formel



und



wobei A, B und n obige Bedeutung haben und M ein salzbildendes Kation ist.

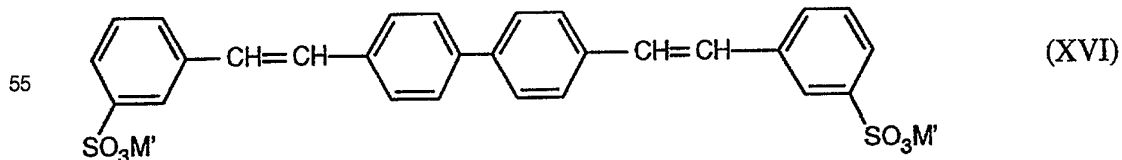
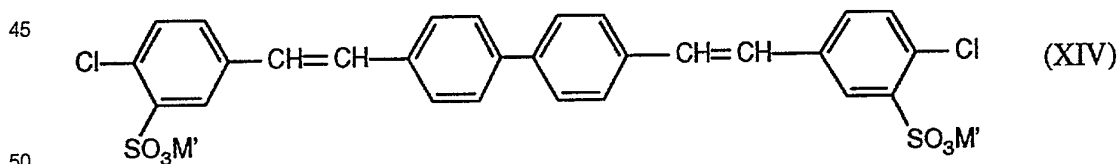
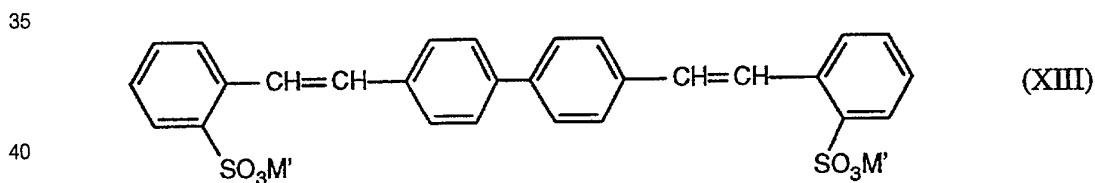
20 Als Halogene kommen vor allem Fluor, Chlor und Brom in Frage, insbesondere jedoch Chlor.

Als C₁-C₄-Alkylreste kommen unverzweigte und verzweigte Alkylreste wie der Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl, n-, sec- und tert.-Butylrest in Betracht. Diese C₁-C₄-Alkylreste können ihrerseits substituiert sein mit z.B. Aryl-(Phenyl-, Naphthyl-), C₁-C₄-Alkoxy-, OH-, Halogen-, Sulfo- oder CN-Gruppen.

25 Salzbildende Kationen M sind z.B. Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzionen. Unter Aminsalzionen sind solche der Formel H⁺NR₈R₉R₁₀ bevorzugt, in denen R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl oder Phenylalkyl bedeuten oder worin R₈ und R₉ zusammen die Ergänzung zu einem 5-7-gliedrigen gesättigten Stickstoffheterocyclus darstellen, der noch zusätzlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, beispielsweise einen Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Imidazolin- oder Morpholinring, während R₁₀ für Wasserstoff steht.

30 Bevorzugte Distyrylbiphenylverbindungen der Formel (X) sind solche, in denen das Kation M ein Alkalimetall-, Ammonium-, oder Aminion ist, wobei aus praktischen Erwägungen Kalium und Natrium eine besondere Bedeutung haben.

Von praktischem Interesse sind dabei die Verbindungen



wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet.

60 Bevorzugte Mischungen bestehen aus je 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zusammen aber nicht über 60 Gew.-%, von zwei, drei oder vier Aufhellern der Formeln (XIII), (VI), (VII) und (XIV), wobei bei Zweiermischungen, die besonders bevorzugt sind, das Verhältnis der optischen Aufheller zueinander zwischen 1:9 und 9:1, vorzugsweise zwischen 1:4 und 4:1, liegt.

65 Der Elektrolyt kann Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumcarbonat oder eines der

entsprechenden Kaliumsalze sein oder auch Mischungen dieser Elektrolyte. Die Menge an Elektrolyt kann 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, betragen.

Die erfindungsgemäss verwendbaren anionischen Polysaccharide gehören zur Gruppe der modifizierten Polysaccharide, die sich von der Zellulose ableiten lassen. Es kann sich um veretherte Zellulose handeln, aber auch um Heteropolysaccharide, die in den Seitenketten weitere Monosaccharide wie z.B. Mannose und Glucuronsäure enthalten. Das anionische Polysaccharid ist zum Beispiel Na-Carboxymethylcellulose und besonders bevorzugt Xanthan.

Die Menge an Polysaccharid beträgt 0,01 bis 1 Gew.-%, wobei ein Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% bevorzugt ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Es können jedoch bei sehr hoch konzentrierten oder sehr niedrig konzentrierten Formulierungen diese Bereiche überschritten werden.

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemässe Aufhellerformulierung Zusätze enthalten; exemplarisch seien genannt Konservierungsmittel wie Chloracetamid oder wässrige Formaldehydlösung, Geruchsverbesserer und Gefrierschutzmittel.

Als Dispergiermittel sind beispielsweise die Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd sowie Ligninsulfonate genannt. Besonders geeignet sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd sowie Ditolythersulfosäuren mit Formaldehyd.

Der Gehalt an Dispergiermittel beträgt 0 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,3 bis 1 Gew.-%.

Erfindungsgemässe Formulierungen erhält man, indem man die feuchten Presskuchen oder auch die trockenen Pulver von mindestens zwei anionischen optischen Aufhellern, die mindestens einen Sulfonsäurerest enthalten, in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, mit 0,01 bis 1 Gew.-% anionischem Polysaccharid, 0,1 bis 25 Gew.-% Elektrolyt, 0,1 bis 20 Gew.-% Dispergator, gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen, sowie mit Wasser vermischt und bei Raumtemperatur homogenisiert.

Der gewünschte Gehalt an anionischen optischen Aufhellern in der Suspension kann entweder durch Zugabe von Wasser, wässrigem Elektrolyt, Suspension oder weiterem trockenen Pulver zu dem feuchten Filterkuchen eingestellt werden. Diese Einstellung kann vor, während oder nach Zusatz des anionischen Polysaccharids vorgenommen werden.

Verwendung finden die neuen optischen Aufhellerformulierungen vor allem in der Einarbeitung in Waschmittel, z.B. durch Einfließenlassen der erforderlichen Menge der erfindungsgemässen optischen Aufhellerformulierung aus einem Behälter in eine Mischvorrichtung, die eine Suspension des Waschmittels bzw. des Detergenz enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft demzufolge auch ein Verfahren zur Herstellung von festen und flüssigen Waschmitteln, sowie die danach erhaltenen Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man z.B. eine Suspension für Waschmittel üblicher Detergentien mit einer erfindungsgemässen Suspension von Aufhellern, vermischt und trocknet, sie z.B. einem Sprühtrocknungsverfahren unterwirft.

Weiterhin kann die erfindungsgemässe Aufhellerformulierung zur Herstellung von flüssigen Waschmitteln verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1:

Unter Rühren bei 20°C werden die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten vermischt und homogenisiert.

Die erhaltenen Aufhellerformulierungen bleiben flüssig und bilden nach zweimonatigem Stehen bei -5°C, Raumtemperatur und 40°C keine Ablagerungen.

65 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 1:

Versuchs Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
% der Komponente															
(XIII)	14.0	10.0	6.0	13.3	10.0	6.7	13.3	10.0	6.7	13.3	10.0	6.7	-	15.0	7.5
(VI)	5.7	9.5	13.3	6.3	9.5	12.7	-	-	-	-	-	-	-	8.3	7.5
(VII)	-	-	-	-	-	-	6.7	10.0	13.3	-	-	-	10.0	-	7.5
(XIV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.7	10.0	13.3	10.0	6.7	7.5
NaCl	6.8	6.3	5.8	6.7	6.3	5.8	5.0	3.8	2.5	5.0	3.8	2.5	5.0	8.0	8.0
NaSO ₄	0.4	0.6	0.9	0.4	0.6	0.9	2.3	3.5	4.6	0.5	0.7	1.0	0.5	0.5	0.5
Na-tripolysulfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	3.7	4.9	3.7	2.5	2.8
Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensatprodukt	-	-	-	0.7	0.5	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chloracetamid	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Xanthan	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Wasser	72.7	73.2	73.6	72.2	72.7	73.2	72.3	72.3	72.5	71.6	71.4	71.2	70.4	58.6	58.3

Beispiel 2:

Unter Rühren werden die in Tabelle 2 angegebenen Komponenten mit 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, des Kondensationsproduktes von Ditolylethersulfosäuren mit Formaldehyd, 0,15 Gew.-% Xanthan und Wasser vermischt und homogenisiert.

Die weissen Aufhellerformulierungen bleiben flüssig und bilden nach mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur und 40°C keine Ablagerungen.

Tabelle 2:

Versuchs Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
(XIII)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(VI)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
NaCl	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0

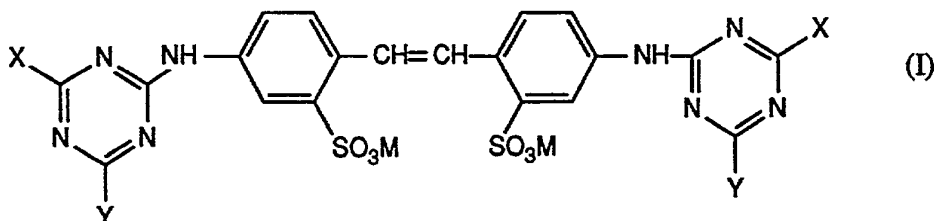
20

Patentansprüche

1. Lagerstabile Aufhellerformulierung, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eine Mischung von mindestens zwei anionischen optischen Aufhellern,
 - b) 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines Elektrolyten oder eines Elektrolytengemisches,
 - c) 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids,
 - d) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines oder mehrerer Dispergatoren, und
 - e) Wasser enthält.
2. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines Gemisches von mindestens zwei anionischen optischen Aufhellern,
 - b) 2 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines Elektrolyten oder eines Elektrolytengemisches,
 - c) 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids,
 - d) 0,3 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines Dispergiermittels oder eines Dispergiermittelgemisches, und
 - e) Wasser enthält.
3. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid eine veretherte Zellulose oder ein Heteropolysaccharid mit einer Zellulose-Grundstruktur ist.
4. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid Xanthan ist.
5. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Kondensationsprodukt von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd ist.
6. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass einer der optischen Aufheller der Formel

55

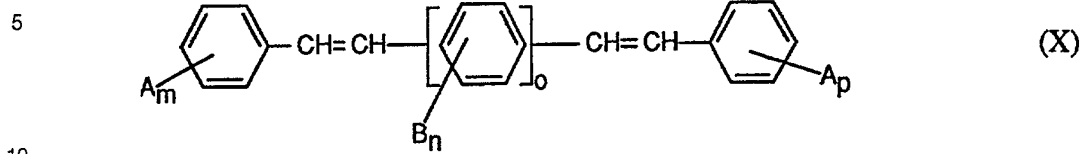
60



worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können und einen sekundären oder tertiären Aminrest oder eine mono- oder di-substituierte Alkoxygruppe bedeuten, und M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation bedeutet, entspricht.

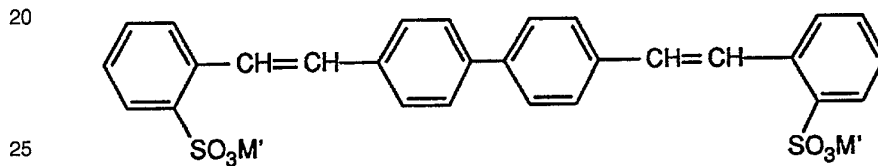
65

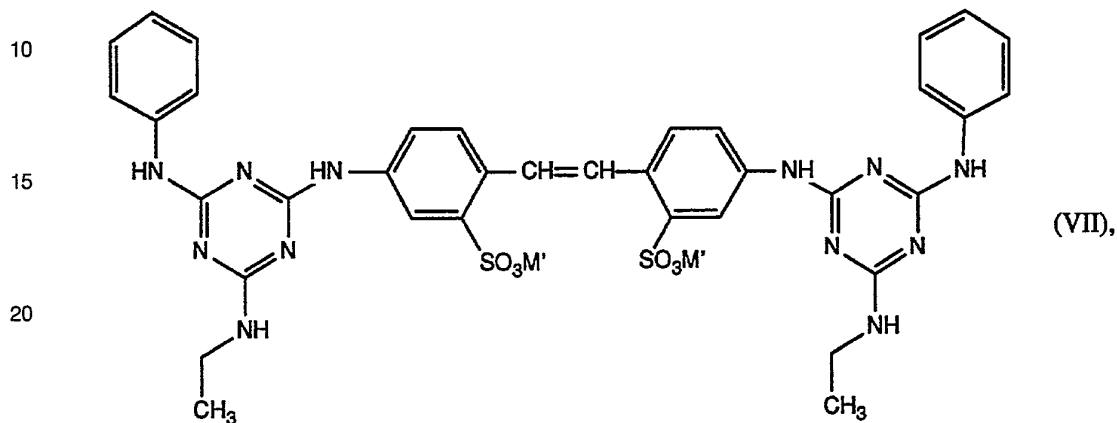
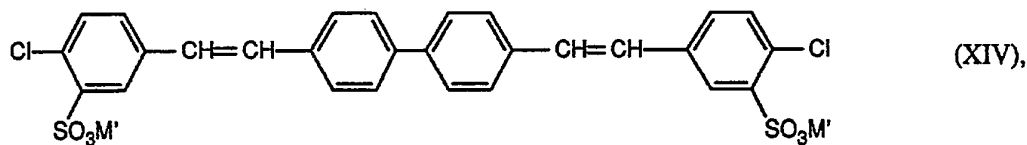
7. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass einer der optischen Aufheller der Formel



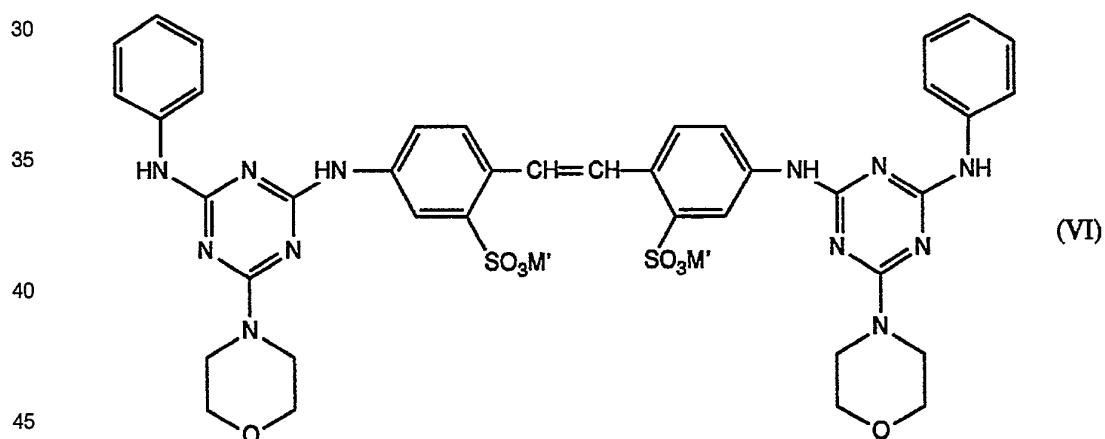
wobei A = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen und B = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens ein Substituent A = Sulfonsäurerest ist und m, n, o, p unabhängig voneinander eine Zahl 1 oder 2 bedeuten, entspricht.

15 8. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie a) je 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, von zwei, drei oder vier Aufhellern der Formeln





oder



wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet,

b) 2,5 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, NaCl,

c) 0,1 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, Xanthan,

d) 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, Dispergiermittel, und

e) Wasser enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen Aufhellerformulierungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die feuchten Presskuchen oder die trockenen Pulver der Aufheller gemäss Anspruch 1, den oder die Elektrolyten, ein anionisches Polysaccharid und Dispergiermittel mit Wasser vermischt und homogenisiert.

10. Verwendung der lagerstabilen Aufhellerformulierungen gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Waschmitteln.

60

65