



CH 686 959 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①⑨

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①① **CH 686 959 A5**

⑤① Int. Cl.⁶: C 11 D 003/42
C 11 D 009/44
C 08 K 013/08

①② **PATENTSCHRIFT A5**

②① Gesuchsnummer: 03940/92

②② Anmeldungsdatum: 22.12.1992

②④ Patent erteilt: 15.08.1996

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1996

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder:
Zelger, Josef, Riehen (CH)

⑤④ **Lagerstabile Formulierung von optischen Aufhellern.**

⑤⑦ Die lagerstabilen Formulierungen von anionischen optischen Aufhellern enthalten ein anionisches Polysaccharid, Dispergiermittel und Wasser sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe. Diese Formulierungen sind insbesondere zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln geeignet.



CH 686 959 A5

Beschreibung

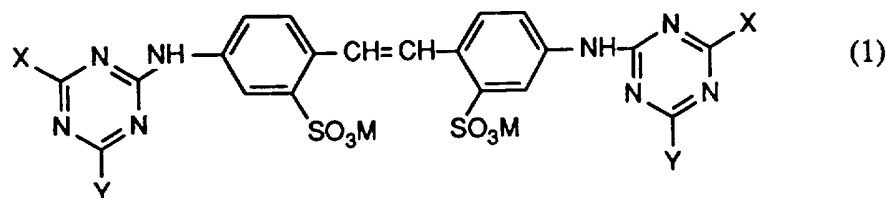
Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile optische Aufhellerformulierungen sowie deren Verwendung.

Üblicherweise 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. Die so erhaltenen Suspensionen werden dann mit Dispergier- und Verdickungsmitteln zur Erhöhung von Homogenität, Benetzbarkeit und Stabilität versetzt. Als weitere Hilfsstoffe setzt man häufig noch einen Elektrolyten zu. 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 Aufhellern erhält, wenn man den wässrigen Suspensionen derartiger Aufheller geringe Mengen eines anionischen Polysaccharids, in Kombination mit Dispergiemitteln, zumischt. 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) 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, eines anionischen optischen Aufhellers, vorzugsweise eines der Formel



worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können und mono- oder di-substituiertes Amino oder unsubstituiertes, mono- oder di-substituiertes Alkoxy bedeuten, und M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation bedeutet;

b) 0,05 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 oder Polysaccharidgemisches;

d) 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines oder mehrerer Dispergiemittel; und

e) den Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Diese neuen Formulierungen stellen Suspensionen dar und sind bei einer Temperatur von -5°C bis 60°C mindestens 6 Monate, vorzugsweise bei 0 bis 40°C mindestens 6 Monate stabil.

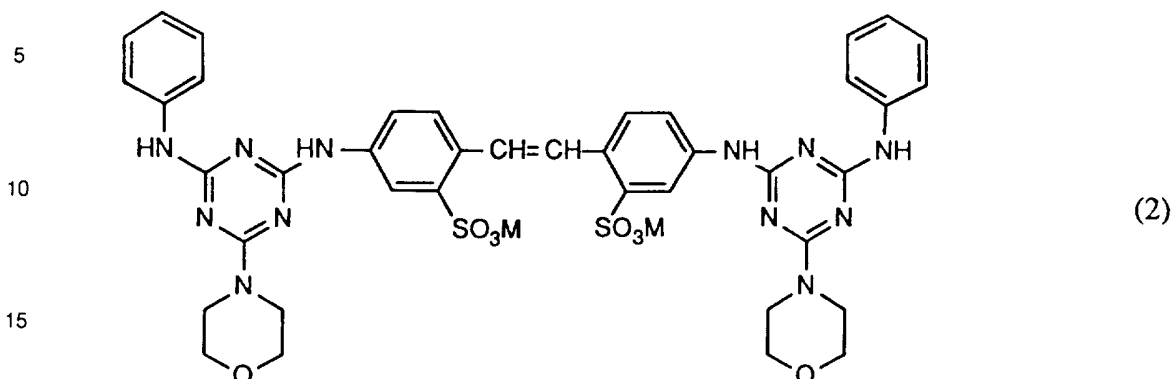
In den Verbindungen der Formel (1) kommen als sekundäres oder tertiäres Amino z.B. mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo, Halogen, Cyano, oder Carboxy, ein oder mehrfach substituiertes Phenylamin; Morpholin, Piperidin, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, β -Hydroxy-ethylamin, β -Hydroxy-propylamin, 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 -hydroxyethylbenzylamin, Cyclohexylamin, N-Ethyl-cyclohexylamin, 2-Methoxy-ethylamin, 2-Ethoxy-ethylamin, N-Methyl-2-methoxyethylamin und 3-Methoxy-propylamin, in Frage.

Als Beispiele für unsubstituierte, mono- oder di-substituiertes Alkoxy seien Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, Butoxy, β -Hydroxy-ethoxy, β -Methoxy-ethoxy, und β -Ethoxy-ethoxy genannt.

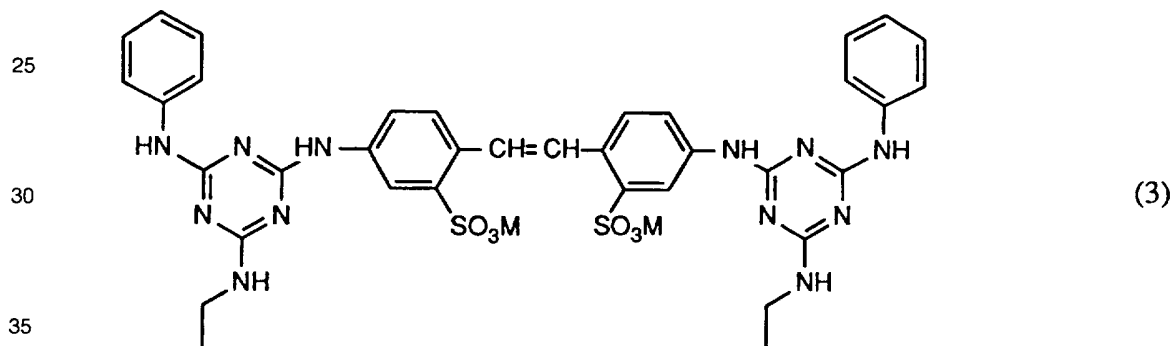
Von Interesse sind besonders optische Aufheller der Formel (1), worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können, Phenylamino sind, welche gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen mono- oder di-substituiert ist; ferner bevorzugte Reste für X und Y sind Morpholino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das durch Hydroxyl substituiert sein kann; oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. M ist bevorzugt Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation.

Besonders bevorzugt sind optische Aufheller der Formel (1), worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können, Phenylamino, Morpholino oder Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das durch Hydroxyl substituiert sein kann, sind. M bevorzugt Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation ist.

Als Beispiele der optischen Aufheller der Formeln (1) seien solche der Formeln



20 worin M ein Alkalimetallion bedeutet, und wobei im Falle dieses optischen Aufhellers zweckmässig ein Gehalt von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung, an einem starken Elektrolyten vorhanden ist; und (3)



worin M ein Alkalimetallion bedeutet, genannt.

Besonders bevorzugte Aufheller sind die Verbindungen der Formeln (2).

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

40 Als C₁-C₄-Alkyl in den Alkylaminoresten kommen unverzweigtes und verzweigtes Alkyl wie Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, n-, sec- und tert.-Butyl in Betracht. Diese C₁-C₄-Alkyle können ihrerseits substituiert sein mit z.B. Aryl-(Phenyl, Naphthyl), C₁-C₄-Alkoxy, OH, Halogen, Sulfo oder CN.

Salzbildende Kationen M sind z.B. Alkalimetall-, Ammonium-[⊕](NH)₄ oder

45 Aminsalzionen. Unter Aminsalzionen sind solche der Formel H⁺NR₁R₂R₃ bevorzugt, in denen R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl oder Phenylalkyl bedeuten oder worin R₁ und R₂ zusammen die Ergänzung zu einem 5-7gliedrigen gesättigten Stickstoffheterocyclus darstellen, der noch zusätzlich ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, beispielsweise einen Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Imidazolin- oder Morphinring, während R₃ für Wasserstoff steht. Bevorzugte salzbildende Kationen sind Alkalimetallkationen, wobei Na⁺ und K⁺ besonders bevorzugt sind.

50 Als Elektrolyte können z.B. ein oder mehrere Alkalimetallsalze sowie Salze niederer Carbonsäuren verwendet werden. Beispiele für Elektrolyte sind Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumcarbonat, Natriumformiat oder eines der entsprechenden Kaliumsalze sowie Mischungen dieser Elektrolyte, ferner geringe Mengen an Natriumchlorid. Bevorzugt sind hierbei die Carbonate, Phosphate sowie die Formiate. Die Menge an Elektrolyt kann 0,05 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, betragen.

60 Die erfindungsgemäss verwendbaren anionischen Polysaccharide gehören zur Gruppe der modifizierten Polysaccharide, die sich von der Zellulose, Stärke oder von den Heteropolysacchariden ableiten lassen, wobei in den Seitenketten weitere Monosaccharide wie z.B. Mannose und Glucuronsäure enthalten sein können. Beispiele für anionische Polysaccharide sind Natriumalginat, carboxymethyliertes Guar, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, carboxymethyliertes Johannisbrotkernmehl und, besonders bevorzugt, Xanthan, sowie auch Gemische dieser Polysaccharide.

Die Menge an Polysaccharid beträgt 0,01 bis 1 Gew.-%, wobei ein Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% bevorzugt und ein Bereich von 0,05–0,2 Gew.-% besonders bevorzugt ist, jeweils 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 weitere Zusätze enthalten; exemplarisch seien Konservierungsmittel, wie Chloracetamid, Triazinderivate oder Benzoisothiazoline, Mg/Al-Silikate, Geruchsverbesserer und Gefrierschutzmittel, z.B. Propylenglykol, genannt.

Beispiele für Mg/Al-Silikate sind Bentonit, Montmorillonit, Zeolithe und hochdisperse Kieselsäuren. Sie werden üblicherweise in einer Menge von 0,2–1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, zugesetzt.

Als Dispergiermittel können solche des anionischen oder nichtionischen Typs eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Alkylbenzolsulfonate, Alkyl- oder Alkenylethersulfonatsalze, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, Alkyl- oder Alkenylethercarboxylsalze, Sulfofettsäuresalze oder Ester, Phosphatester, Polyoxyethylenalkyl- oder -alkenylether, Polyoxyethylen-alkylvinylether, Polyoxypropylenalkyl- oder -alkenylether, Polyoxybutylenalkyl- oder -alkenylether, höhere Fettsäurealkanamide oder Alkylenoxidaddukte, Sucrose/Fettsäureester, Fettsäure/Glykolmonoester, Alkylaminooxide und Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd sowie Ligninsulfonaten oder Gemische aus den oben genannten Dispergiermitteln. Bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd sowie Ligninsulfonaten. Besonders bevorzugt sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren oder Phenolsulfonsäuren (Benzol-, Kresolsulfonsäure) mit Formaldehyd sowie Ditolylethersulfosäuren mit Formaldehyd. Diese Kondensationsprodukte liegen in der Regel als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze vor.

Der Gehalt an Dispergiermittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

Erfindungsgemässe Formulierungen erhält man, indem man die feuchten Presskuchen oder auch die trockenen Pulver der anionischen optischen Aufheller, die mindestens einen Sulfonsäurerest enthalten, in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-% und besonders bevorzugt 19–40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung; mit 0,01 bis 1 Gew.-% anionischem Polysaccharid, 0,05 bis 25 Gew.-% Elektrolyt; 0,1 bis 20 Gew.-% Dispergiermittel; gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen; sowie mit Wasser vermischt und bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen (20–100°C) homogenisiert, z.B. durch intensives Rühren oder mit einer Dissolver-Scheibe. Gegebenenfalls kann noch eine Nassmahlung angeschlossen werden.

Der gewünschte Gehalt an anionischen optischen Aufhellern, in der Suspension, kann entweder durch Zugabe von Wasser, wässrigem Elektrolyt, oder weiterem trockenen Aufhellerpulver, 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 vorallem 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 Dispergiermittels 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. Der Trocknungsvorgang kann dabei z.B. durch ein Sprühtrocknungsverfahren erfolgen.

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

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Prozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Beispiel 1:

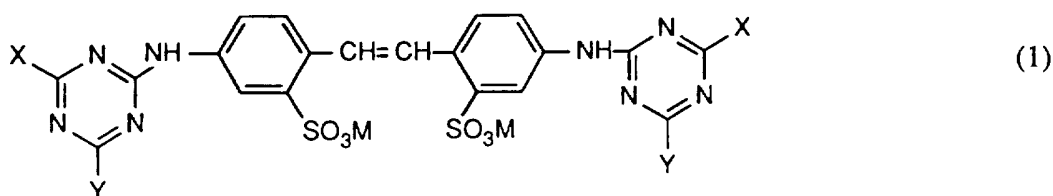
Unter Rühren bei 20°C werden die in Tabelle der nachfolgenden angegebenen Komponenten vermischt und homogenisiert.

36,0	Gew.-%	des optischen Aufhellers der Formel (2);
0,5	Gew.-%	NaCl;
1,0	Gew.-%	des Kondensationsproduktes von Ditolylethersulfosäuren mit Formaldehyd;
0,2	Gew.-%	Chloracetamid;
0,1	Gew.-%	eines anionischen Polysaccharids;
Rest auf 100% deionisiertes Wasser.		

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

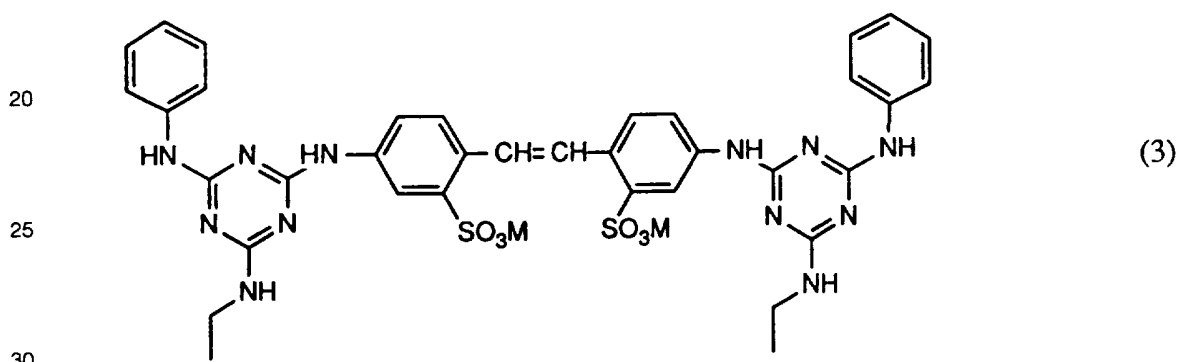
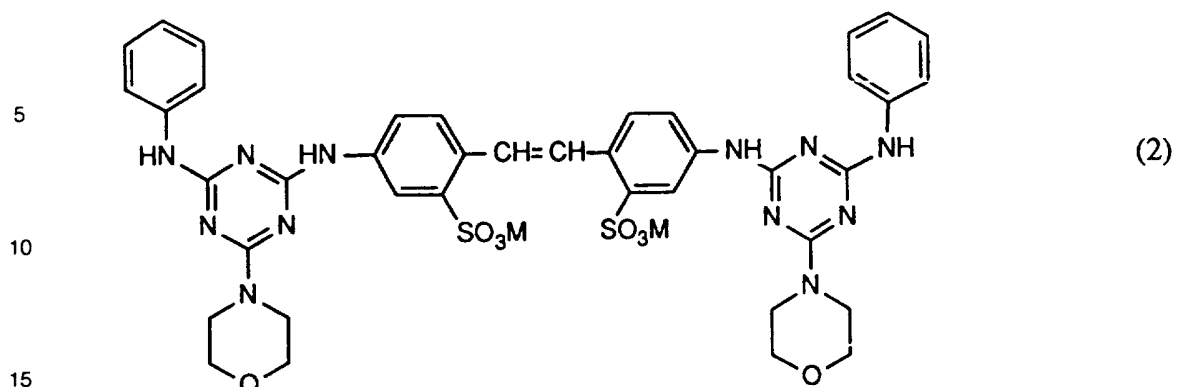
Patentansprüche

1. Lagerstabile Aufhellerformulierung dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, eines anionischen optischen Aufhellers;
 - b) 0,05 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 oder Polysaccharidgemisches;
 - d) 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, eines oder mehrerer Dispergiermittel; und
 - e) den Rest auf 100 Gew.-% Wasser, enthält.
2. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Zusätze Mg/Al-Silikate in einer Menge von 0,2–1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung, enthält.
3. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid ein modifiziertes Polysaccharid ist, das von Zellulose, Stärke oder von Heteropolysacchariden abgeleitet ist.
4. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Polysaccharid eine Zellulose-Grundstruktur hat.
5. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid Xanthan ist.
6. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Kondensationsprodukt von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd oder Gemischen davon ist.
7. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd oder Ditolylethersulfonsäuren mit Formaldehyd ist.
8. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel (1)



entspricht, worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können und mono- oder di-substituiertes Amino oder unsubstituiertes, mono- oder di-substituierte Alkoxy bedeuten, und M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation bedeutet.

9. Lagerstabile Aufhellerformulierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller der Formel (2) oder (3)



entsprechen, worin M ein Alkalimetallion bedeutet.

10. Verwendung der lagerstabilen Aufhellerformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Waschmitteln.