


EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: **88111936.6**


 Int. Cl. 4: **C11D 3/42**


 Anmeldetag: **25.07.88**


 Priorität: **07.08.87 DE 3726266**



 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

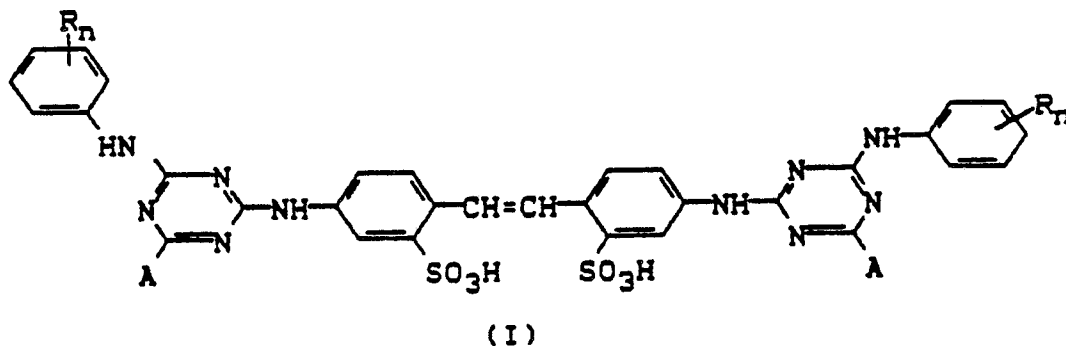

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.02.89 Patentblatt 89/06


 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)

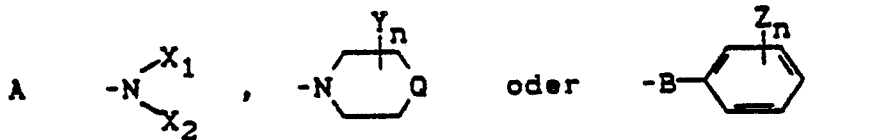

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI


Flüssigwaschmittel.


 Flüssigwaschmittel, die als Weißtöner Stilbenverbindungen der Formel



enthalten,
worin



B = O, NH, NY oder NH(CH₂)_n
 R = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-O-Alkyl, F, Cl, CF₃ oder OCF₃
 X₁ = C₄-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl
 X₂ = H oder C₁-C₁₂-Alkyl
 Q = -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- oder direkte Bindung,
 Y = C₁-C₄-Alkyl
 Z = R

$n = 1, 2$ oder 3

bedeuten, mit der Maßgabe, daß $R \neq H$,

wenn $Z = H$ und $B = NH$

zeichnen sich durch ein verbessertes "spotting"-Verhalten aus.

Flüssigwaschmittel

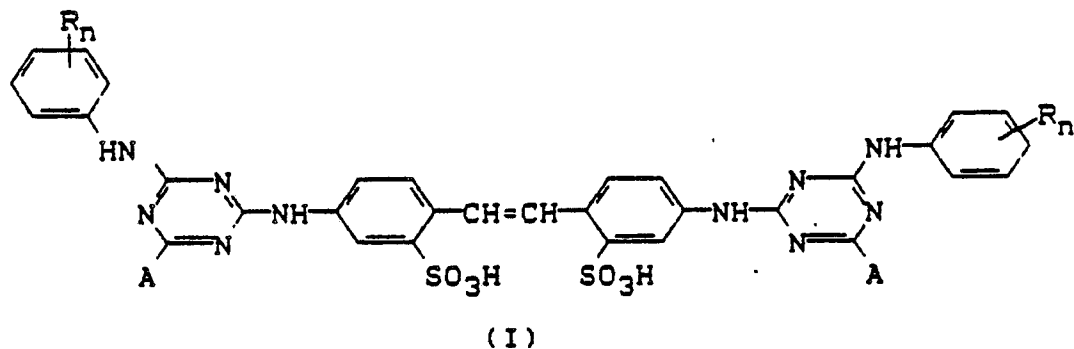
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weißtönerhaltige Flüssigwaschmittel mit verbessertem Verhalten hinsichtlich der Bildung von Weißtönerflecken ("spotting").

Unter diesem Phänomen versteht man auf dem Waschmittelsektor die unerwünschte Weißtöneranschmutzung eines ungebleichten weißen oder pastellfarbenen Textilmaterials beim direkten Kontakt mit einem weißtönerhaltigen Flüssigwaschmittel, wie es beispielsweise bei der lokalen Behandlung eines Schmutzfleckens mit einem solchen Mittel der Fall ist. Dieser durch die hohe Konzentration des Weißtöners im unverdünnten Waschmittel verursachte "spot" wird bei einem anschließenden Waschgang mit dem gleichen Flüssigwaschmittel nicht oder nur unvollständig entfernt bzw. ausgeglichen.

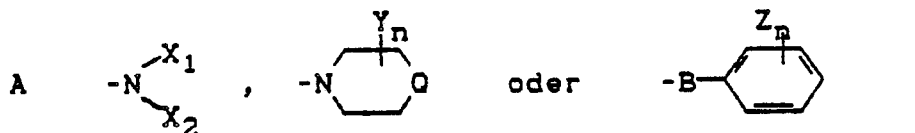
Es ist daher bereits vorgeschlagen worden (vgl. US 4 559 169 = EP 167 205), anstelle der sonst üblichen zwei- oder mehrfach sulfonierten Weißtöner, die durch eine hohe Substantivität ausgezeichnet sind, die weniger faseraffinen Weißtöner-Monosulfonsäuren in die Flüssigwaschmittel einzuarbeiten.

Auf diese Weise wird zwar tatsächlich eine verringerte Neigung zum "spotting" erreicht, aber auf der anderen Seite wird dieser Vorteil durch einen geringeren Gesamtweißeffekt des aufzuhellenden Materials erkauft.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man weißtönerhaltige Flüssigwaschmittel mit verbessertem "spotting"-Verhalten und gleichzeitig guter Aufhellerwirkung erhält, wenn man als Weißtöner solche Verbindungen verwendet, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen, worin unabhängig voneinander



B = O, NH, NY oder NH(CH₂)_n

R = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-O-Alkyl, F, Cl, CF₃ oder OCF₃

X₁ = C₄-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl

X₂ = H oder C₁-C₁₂-Alkyl

Q = -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- oder direkte Bindung,

Y = C₁-C₄-Alkyl

Z = R

n = 1, 2 oder 3

bedeuten, mit der Maßgabe, daß R ≠ H,

wenn Z = H und B = NH.

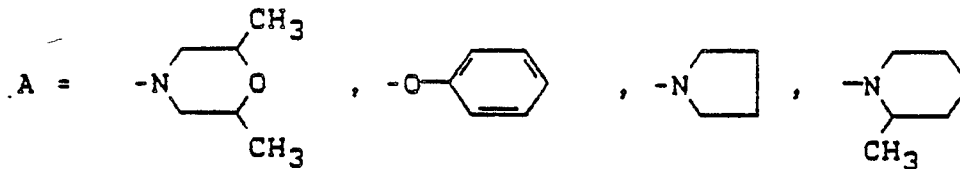
Vorzugsweise stehen die genannten C₁-C₄-Alkylreste für C₂H₅ und insbesondere CH₃, während die höheren Alkylreste X₁ vor allem für n-Butyl bis n-Hexyl stehen.

Als Cycloalkyl kommt insbesondere Cyclohexyl in Betracht.

Bevorzugt einzusetzende Weißtöner sind solche der Formel (I), worin B ungleich NH oder NY ist.

Besonders bevorzugt sind solche dieser Formel, worin

R = H und



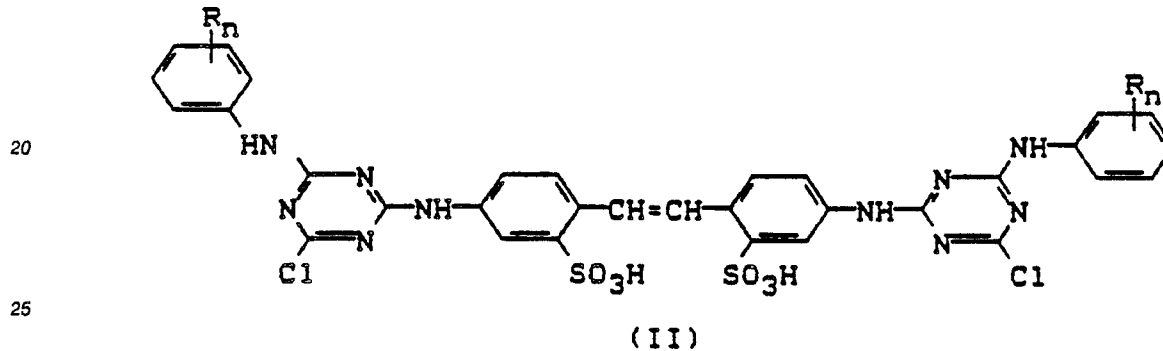
bedeuten.

10 Diese Weißtöner zeigen nicht nur gute anwendungstechnische Eigenschaften, sondern sind auch sehr leicht zugänglich.

Selbstverständlich können die Verbindungen der Formel I auch in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali-, Amin- und Ammoniumsalze vorliegen. Geeignete Alkalisalze sind die Na-, Li- oder K-Salze.

Die Weißtöner der Formel (I) sind bekannt (vgl. DE-A 1 545 920 C.A. 101 (1984) 1980840y) bzw. nach an sich bekannten Methoden zugänglich, indem man beispielsweise Verbindungen der Formel

15



mit Verbindungen der Formel A-H umsetzt - vorzugsweise in Gegenwart eines Säureakzeptors.

30 Die Flüssigwaschmittel lassen sich bezüglich der verwendeten Tensid-Systeme in folgende Klassen aufteilen:

- 35
- Kombination anionisch/nichtionisch
 - Kombination anionisch/nichtionisch/kationisch
 - Kombination nichtionisch/kationisch
 - Kombination anionisch/nichtionisch + "Builder"
 - Rein nichtionisch.

Im Rahmen dieser Erfindung sind die Systeme a), b), d) und e) bevorzugt.

Geeignete Tenside sind in der US-Patentschrift 4 559 169, Spalten 2-4 beschrieben.

40 Als bevorzugte nicht-ionische Tenside kommen handelsübliche Produkte in Betracht, z.B. die Additionsprodukte von Ethylenoxid mit höheren aliphatischen Alkoholen und Alkylphenolen, Säuren wie höhere Fettsäuren, Harzsäuren, Tallölsäuren und Säuren der Oxidationsprodukte des Erdöls, 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.

45 Bevorzugte anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate und Alkylbenzolsulfonate sowie Fettsäuren, wie sie in US 4 559 169, Spalte 6, beschrieben sind.

Geeignete "builder"-haltige Waschmittel sind in GB 2 028 365 beschrieben. Bevorzugte Builder sind Phosphate, NTA, Zitrone und Polycarboxylate.

50 Das flüssige Medium für die erfindungsgemäßen Waschmittel ist wässrig und kann aus Wasser allein oder aus Wasser und zusätzlichen Lösungsmitteln als Lösungsvermittler 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.

55 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Weißtöner werden unabhängig vom Tensidsystem in Mengen von 0,005 bis 1 % oder mehr, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, zugesetzt. Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in weichem oder hartem Wasser bei Temperaturen von 10 bis 60 °C und darüber

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.

5 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Prozente" Gewichtsprozente.

Beispiele

10 In einem Flüssigwaschmittel des Typs d) bestehend aus

12,5 % Kokos-Seife

8,5 % Lineares Alkylbenzolsulfonat

5,5 % C₁₂₋₁₅-Fettalkoholethoxylat (7 EO)

7,5 % Kaliumcitrat

15 5,0 % Propylenglykol

8,5 % Ethanol

1,0 % Na-Formiat

13,5 % C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethersulfat

ad 100,0 % vollentsalztes Wasser

20 wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Weißtöner gelöst:

25

30

35

40

45

50

55

T a b e l l e

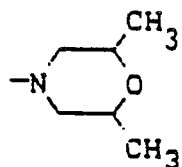
Weißtöner der Formel (I)

5

Nr.	R	A	Weißgrad CIE	Spotting
-----	---	---	--------------	----------

10

1 H

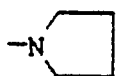


121

+

15

2 H

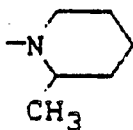


118

+

20

3 H

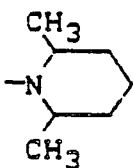


115

0

25

4 H



97

0

30

35

5 H

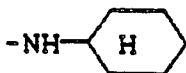


102

0

40

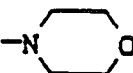
6 H



99

0

45

8 m-CF₃

118

0

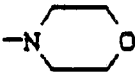

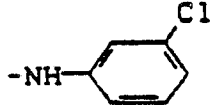

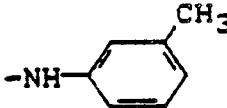
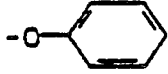

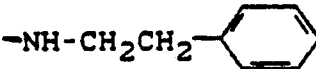
50

55

Tabelle (Forts.)

5

Weißtöner der Formel (I)

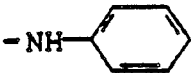
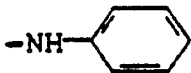

Nr.	R	A	Weißgrad CIE	Spotting
9	p-OCF ₃		120	0
10	H		110	0
11	H		109	0
12	H		111	0
13	H		110	0
14	H		120	0
15	H		108	0
16	H		109	0

50

55

Tabelle (Forts.)

Weißtöner der Formel (I)

Nr.	R	A	Weißgrad CIE	Spotting
17	m-CF ₃		102	0
18	p-CF ₃		101	0
19	H (Vergleich)		120	++

Mit den so erhaltenen Waschmitteln wurden Waschversuche durchgeführt:

Material: gebleichter Baumwoll-Nessel

Dosierung: 5 g/l

Flottenverhältnis: 1:20

Temperatur: 50 °C

Wasserhärte: 6 ° DH

Nach 9 Wäschen wurde der Weißgrad der Baumwoll-Lappen mit einem Farbmeßgerät (RFC 3, Fa. Zeiß) bestimmt und nach der CIE-Formel berechnet.

Das "Spotting" der Flüssigwaschmittel auf dem ungewaschenen Textil wurde wie folgt geprüft:

1 ml des Flüssigwaschmittels wurde auf 20 g des Prüflings (gebleichter Baumwoll-Nessel), Grundweiß CIE = 78) aufgetragen. Nach 20-minütiger Einwirkungszeit wurde der Prüfling in einer Waschflotte von 5 g/l des gleichen Waschmittels bei 50 °C einmal gewaschen. Der Weißtöner-Fleck wurde unter einer UV-Lampe bewertet.

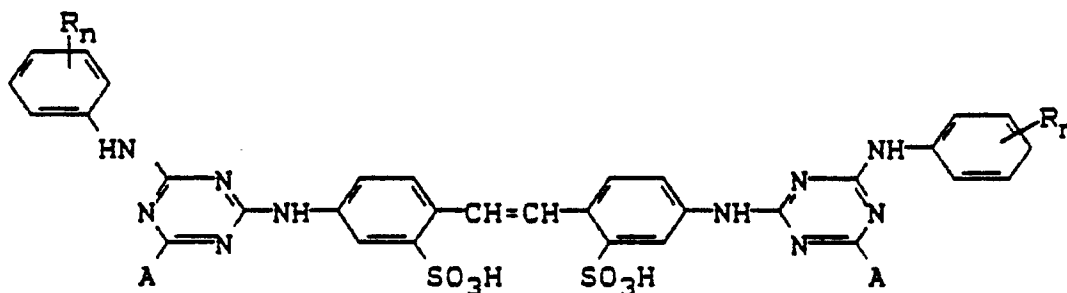
(O = kein Fleck

+ = geringer Fleck

+ + = starker Fleck).

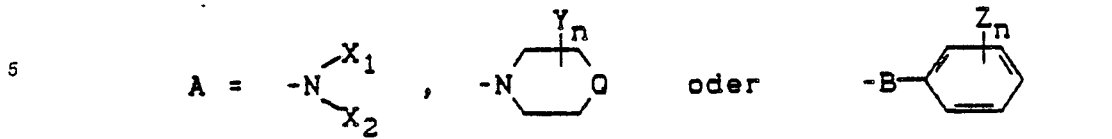
Ansprüche

1. Weißtönerhaltige Flüssigwaschmittel enthaltend als Weißtöner eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



(I)

entspricht, worin unabhängig voneinander



10 B = O, NH, NY oder NH(CH₂)_n
 R = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-O-Alkyl, F, Cl, CF₃ oder OCF₃
 X₁ = C₄-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl
 X₂ = H oder C₁-C₁₂-Alkyl
 Q = -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- oder direkte Bindung,

15 Y = C₁-C₄-Alkyl
 Z = R und
 n = 1, 2 oder 3

bedeuten, mit der Maßgabe, daß R ≠ H,
 wenn Z = H und B = NH.

20 2. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der darin enthaltene Weißtöner der angegebenen Formel entspricht, worin
 R = H und



30 bedeuten.

3. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der darin enthaltene Weißtöner der angegebenen Formel entspricht, worin
 R = H und



40 bedeuten.

4. Flüssigwaschmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der darin enthaltene Weißtöner der angegebenen Formel entspricht, worin
 R = H und



50 bedeuten.

55