

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile, wässrige, konzentrierte Aufhellerformulierungen und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Heutzutage werden optische Aufheller bevorzugt in Form wässriger Lösungen in den Handel gebracht. Hierzu wird der feuchte Filterkuchen oder auch das trockene 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 nicht über einen längeren Zeitraum verhindern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man lagerstabile, konzentrierte, wässrige Aufhellerformulierungen erhält, wenn man zu der wässrigen Suspension derartiger Aufheller ein anionisches Polysaccharid in geringen Mengen zugibt. Derartige Suspensionen setzen sich während der Lagerung kaum ab. Zusätzlich zu dem guten Sedimentationsverhalten bleiben die Suspensionen während der Lagerung homogen.

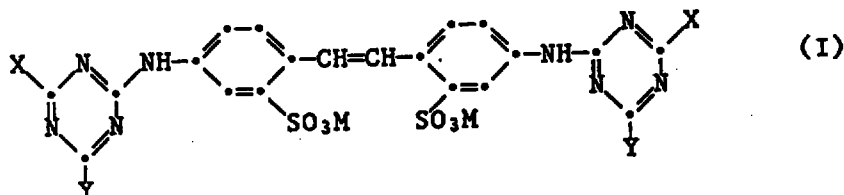
Die Formulierungen gemäss der Erfindung sind demnach gekennzeichnet durch einen Gehalt an:

- 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers,
- 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids und
- Wasser; sowie gegebenenfalls
- Hilfsstoffe.

Diese Formulierungen stellen Suspensionen dar.

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

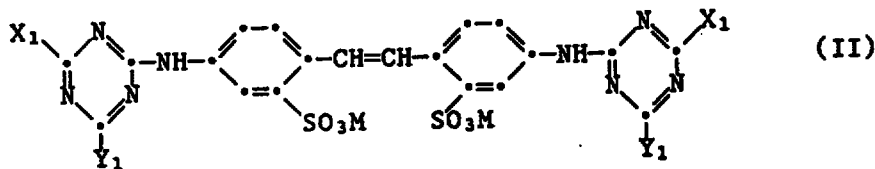
Beispielsweise handelt es sich um Aufheller der Triazinreihe der Formel:



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.

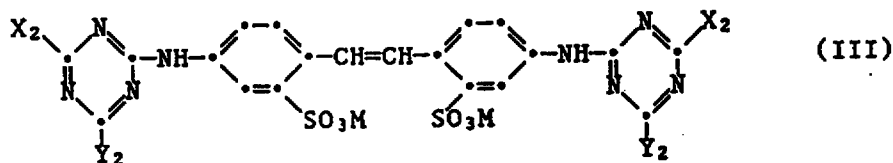
Von besonderem Interesse sind:

a)



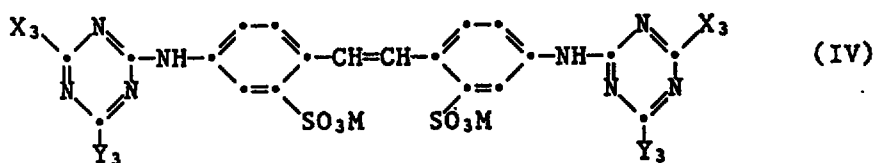
worin X₁ und Y₁, die gleichartig oder verschieden sein können, eine Phenylaminogruppe, welche gegebenenfalls durch Alkylreste mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen mono- oder di-substituiert ist, die Morpholinogruppe, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroxylreste substituiert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

b)



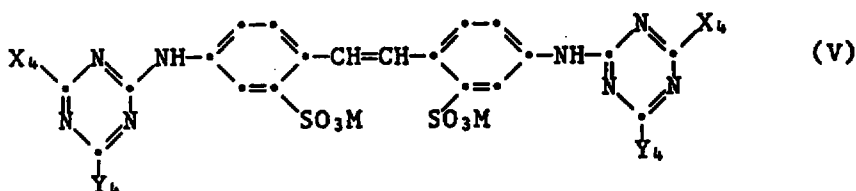
worin X_2 und Y_2 , die gleichartig oder verschieden sein können, die Phenylamino-, die Morpholino-, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroxylreste substituiert sein kann und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten.

c)



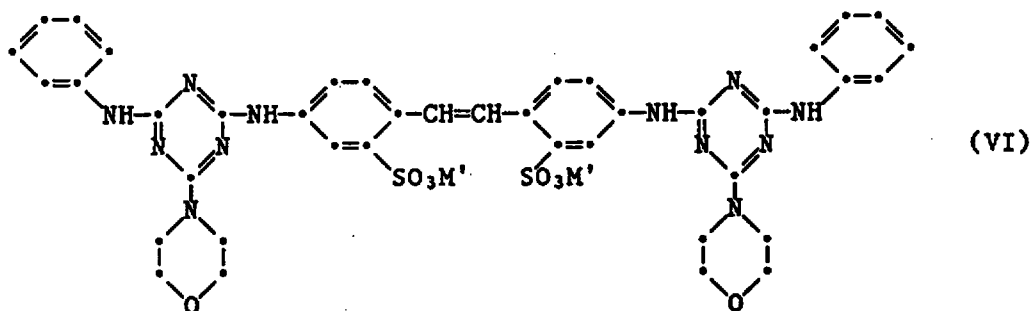
worin X_3 und Y_3 , die gleichartig oder verschieden sein können, eine Phenylamino-, Morpholino-, die N-Methyl-N-äthanolaminogruppe und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten.

d)



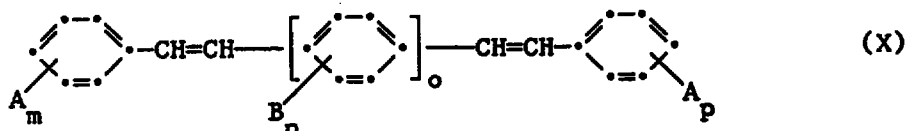
worin X_4 und Y_4 , die gleichartig oder verschieden sein können, die Morpholino- oder die N-Methyl-N-äthanolaminogruppe und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten.

e)



worin M' ein Alkalimetallion bedeutet, wobei im Falle dieses optischen Aufhellers zweckmässig ein Gehalt von 4 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung an einem starken Elektrolyten vorhanden ist.

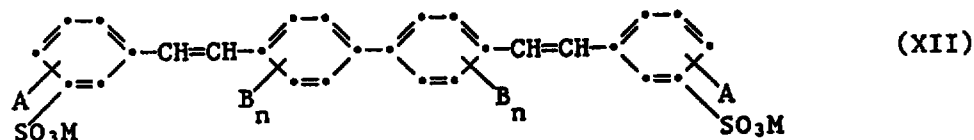
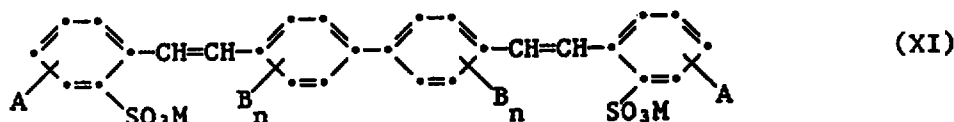
Weiterhin kann man optische Aufheller der Distilbenreihe einsetzen. So zum Beispiel Verbindungen der Formel



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.

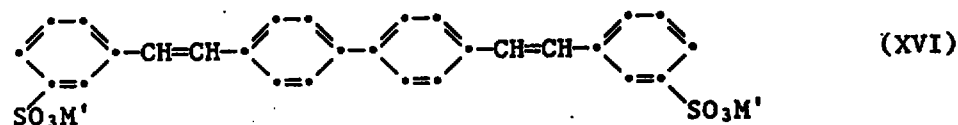
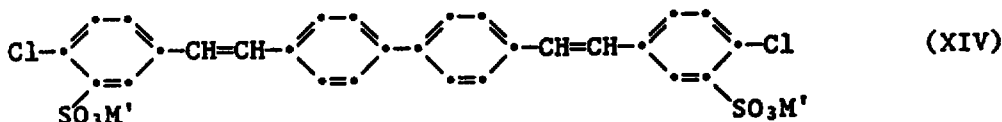
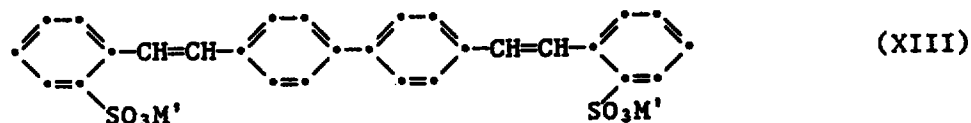
10 Bevorzugt sind solche Verbindungen in denen o = 2 ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Verbindungen der Formel



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

Von praktischem Interesse sind dabei die Verbindungen



wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet.

45 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-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, OH- oder CN-Gruppen.

Salzbildende Kationen M sind z.B. Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäuren. Unter Aminsäuren 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.

55 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.

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 vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.%, wobei ein Bereich von 0,05-0,5 Gew.% besonders 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 Formulierung Hilfsstoffe enthalten; exemplarisch seien genannt Elektrolyte, Konservierungsmittel wie Chloracetamid oder wässrige Formaldehydlösung und Geruchsverbesserer.

Der Elektrolyt kann Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder eines der entsprechenden Kaliumsalze sein oder auch Mischungen der vorgenannten Stoffe. Die Menge an Elektrolyt kann 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, betragen.

Erfindungsgemässe Formulierungen erhält man, indem man den feuchten Filterkuchen oder auch das trockene Pulver eines anionischen optischen Aufhellers, der vorzugsweise mindestens einen Sulfonsäurerest enthält, in einer Menge von 10-60 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung mit 0,01 - 1 Gew.% anionischem Polysaccharid und Wasser vermischt und homogenisiert.

Der gewünschte Gehalt an anionischem optischen Aufheller in der Suspension kann entweder durch Zugabe von Wasser, wässrigem Elektrolyt, Suspension oder weiterem trockenem Pulver zu dem feuchten Filterkuchen eingestellt werden. Diese Einstellung kann vor, während oder nach Zusatz des anionischen Polysaccharids vorgenommen werden. Der Anteil des anionischen optischen Aufhellers beträgt zweckmässig 10 bis 60 %, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Suspension.

Die Suspension wird dann mit dem anionischen Polysaccharid vermischt, bis sie homogen ist.

Die Formulierung kann in ein Waschmittel eingearbeitet werden, z.B. durch Einfließenlassen der erforderlichen Menge der Suspension 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 Waschmitteln, sowie die danach erhaltenen Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Suspension für Waschmittel üblicher Detergentien mit einer erfindungsgemässen Suspension von Aufhellern, vermischt und trocknet. Die erhaltenen Suspensionen werden vorteilhaft getrocknet, indem man sie einem Sprühtrocknungsverfahren unterwirft.

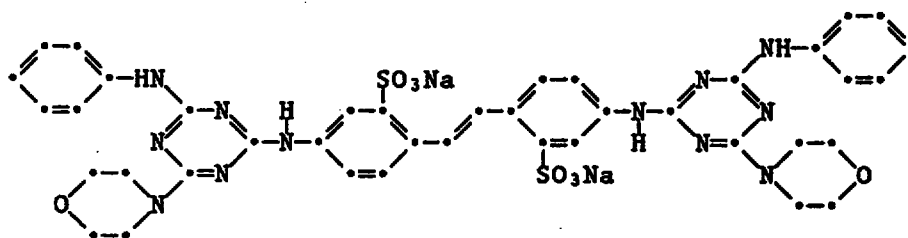
Weiterhin kann die erfindungsgemässe Aufhellerformulierung zur Herstellung von flüssigen Waschmitteln verwendet werden.

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

Beispiel 1

0,075 Teile Xanthan
0,2 Teile Chloracetamid
1,3 Teile Natriumsulfat und
5 Teile Natriumchlorid werden in
61 Teilen Wasser gelöst.

Unter Rühren werden in diese Lösung 32,5 Teile feuchter Presskuchen, enthaltend 12 Teile Wasser, 0,5 Teile Natriumchlorid und 20 Teile des optischen Aufhellers



(100)

eingetragen und homogenisiert.

Die weisse Aufhellerformulierung hat eine Viskosität von 108 cP (Haake VT 18, MVII, 22°C, D = 42 sec⁻¹) und bildet nach zweimonatigem Stehen bei -5°C, RT und 40°C keine Ablagerungen.

Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 werden

0,075 Teile Xanthan

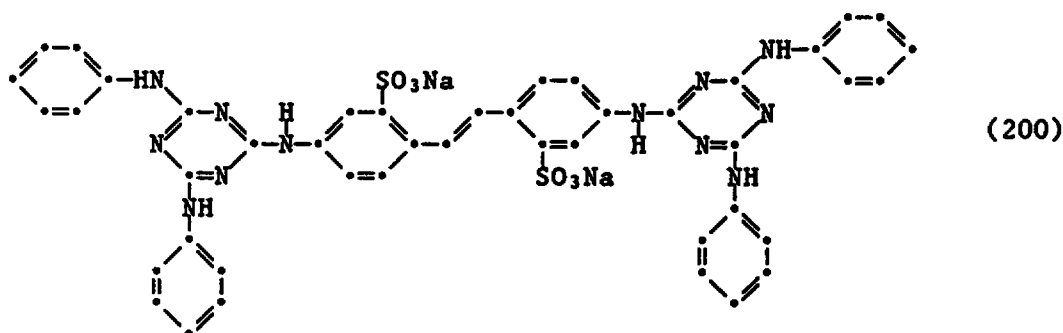
0,2 Teile Chloracetamid

1,3 Teile Natriumsulfat

5 Teile Natriumchlorid in

72 Teilen Wasser gelöst, mit

21,5 Teilen des trockenen Presskuchens, enthaltend 1,5 Teile Wasser und 20 Teile des optischen Aufhellers



versetzt und unter Rühren homogenisiert.

Die Aufhellerformulierung entspricht in ihren Eigenschaften derjenigen aus Beispiel 1.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 werden

0,1 Teile Chloracetamid

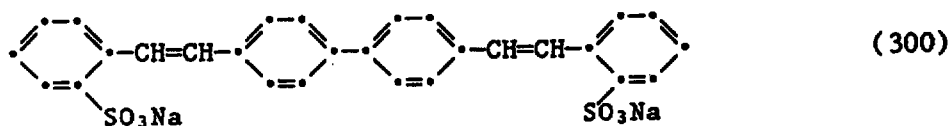
3,0 Teile Natriumchlorid

1,0 Teil Talgalkohol mit 11 Mol Ethylenoxid

0,3 Teile Xanthan in

37,5 Teilen Wasser gelöst, mit

58,1 Teilen des wasserfeuchten Filterkuchens, enthaltend 56 Teile Wasser und 44 Teile des optischen Aufhellers



versetzt und unter Rühren homogenisiert.

Die Aufhellerformulierung bildet nach mehrmonatigem Stehen bei Raumtemperatur und 40°C keine Ablagerungen.

Beispiel 4

Wie in Beispiel 3 werden

0,1 Teile Chloracetamid

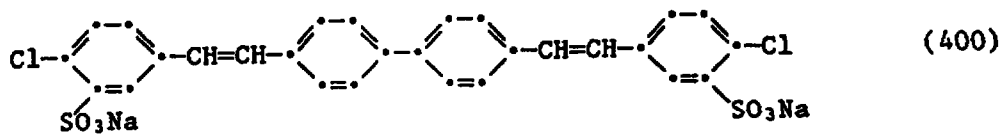
0,1 Teile Xanthan

3,0 Teile Natriumchlorid in

5,9 Teilen Wasser gelöst, mit
 90,9 Teilen des wasserfeuchten Filterkuchens, enthaltend 56 Teile Wasser
 und 44 Teile des optischen Aufhellers der Formel (300), versetzt und unter Rühren homogenisiert.
 Die Aufhellerformulierung ist bei Raumtemperatur und 40 °C lagerstabil.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 1 werden
 0,5 Teile Formaldehyd (37 %) wässrig
 2,0 Teile Na-Carboxymethylcellulose in
 33,5 Teilen Wasser gelöst, mit
 64,5 Teilen des wasserfeuchten Filterkuchens, enthaltend 53,5 Teile Wasser und 46,5 Teile des optischen
 Aufhellers der Formel



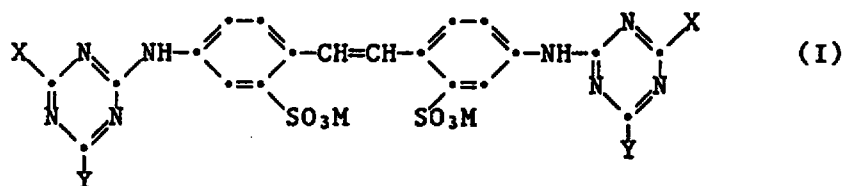
versetzt und unter Rühren homogenisiert.
 Die Suspension zeigt nach 3-monatigem Stehen bei Raumtemperatur keine Ablagerungen.

Beispiel 6

Wie in Beispiel 3 werden
 0,1 Teile Chloracetamid
 0,1 Teile Xanthan in
 8,9 Teilen Wasser gelöst, mit
 90,9 Teilen des wasserfeuchten Filterkuchens, enthaltend 56 Teile Wasser und 44 Teile des optischen
 Aufhellers der Formel (300), versetzt und unter Rühren homogenisiert.
 Die Aufhellerformulierung ist bei Raumtemperatur und 40 °C lagerstabil.

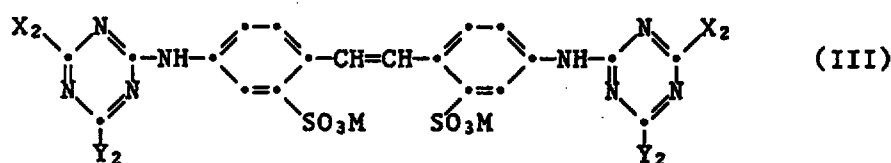
Patentansprüche

1. Lagerstabile Aufhellerformulierung dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers,
 - b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids, und
 - c) Wasser enthält.
2. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, 15, 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Aufheller 15-40 Gew.% beträgt.
3. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Elektrolyten enthält.
4. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Elektrolyt 2 - 25 % beträgt.
5. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, 15, 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel



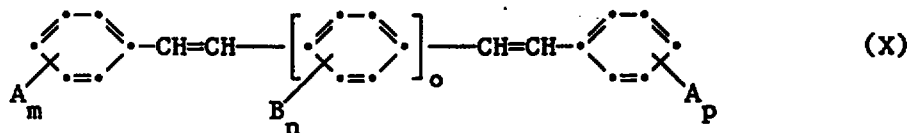
worin X und Y, die gleichartig oder verschieden sein können und einen sekundären oder tertiären Aminrest oder eine mono- oder di-substituierte Alkoxygruppe bedeuten, und M ein Wasserstoffatom oder ein salzbildendes Kation bedeutet, entspricht.

6. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel



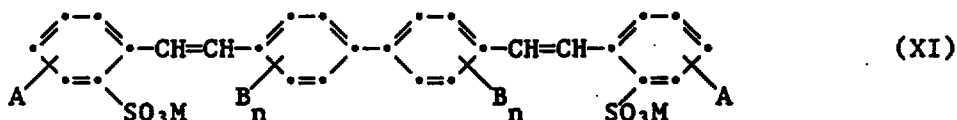
worin X₂ und Y₂, die gleichartig oder verschieden sein können, die Phenylamino-, die Morpholino-, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Hydroxylreste substituiert sein kann und M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation bedeuten, entspricht.

7. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, 15, 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel



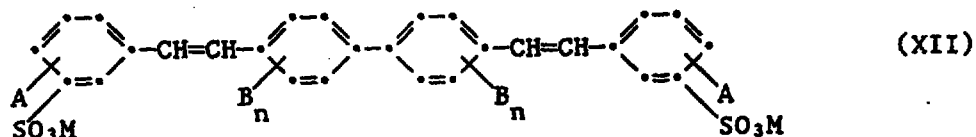
wobei A = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen und B = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens ein Substituent A = Sulfonsäurerest ist und m, n, o, p unabhängig voneinander eine Zahl 1 oder 2 bedeuten, entspricht.

8. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel



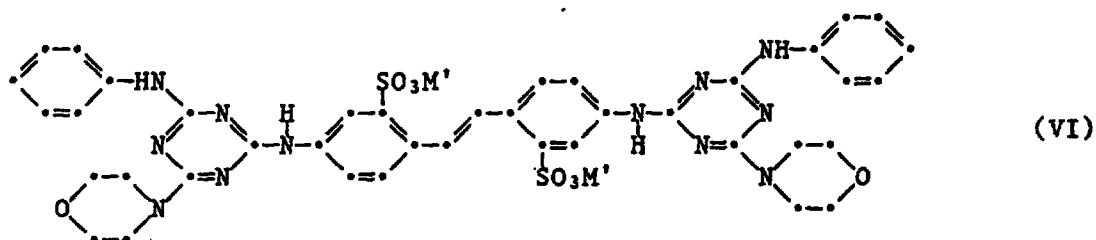
wobei A = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, B = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, n unabhängig voneinander eine Zahl 1 oder 2 und M ein salzbildendes Kation bedeutet, entspricht.

9. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel

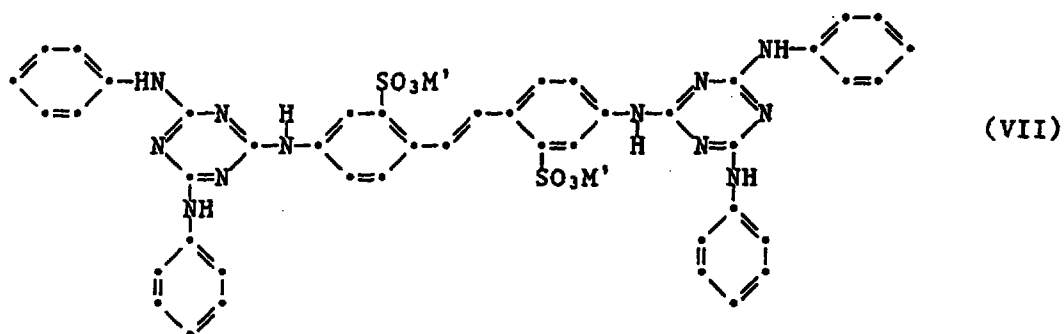


wobei A = Sulfonsäurerest, Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, B = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, n unabhängig voneinander eine Zahl 1 oder 2 und M ein salzbildendes Kation bedeutet, entspricht.

10. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel

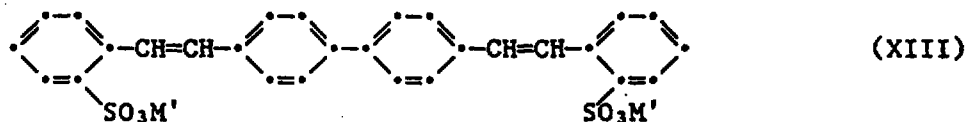


25 oder

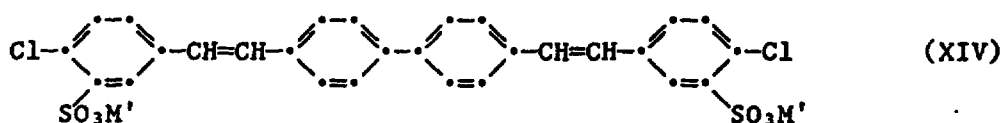


entspricht, wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet.

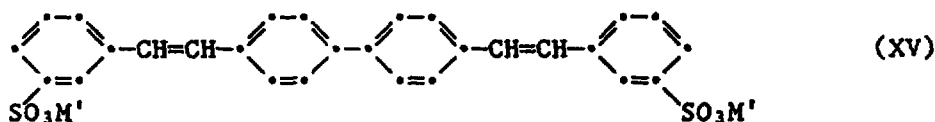
11. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller der Formel



50 oder

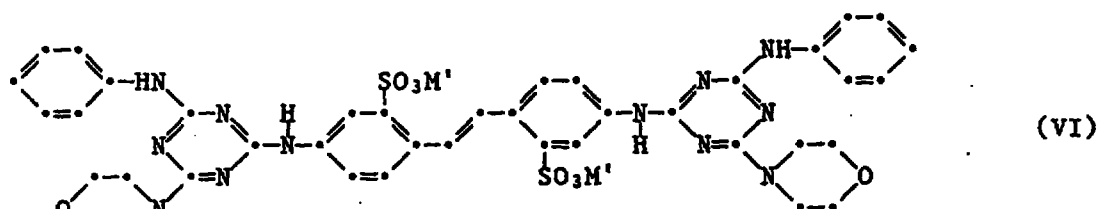


oder

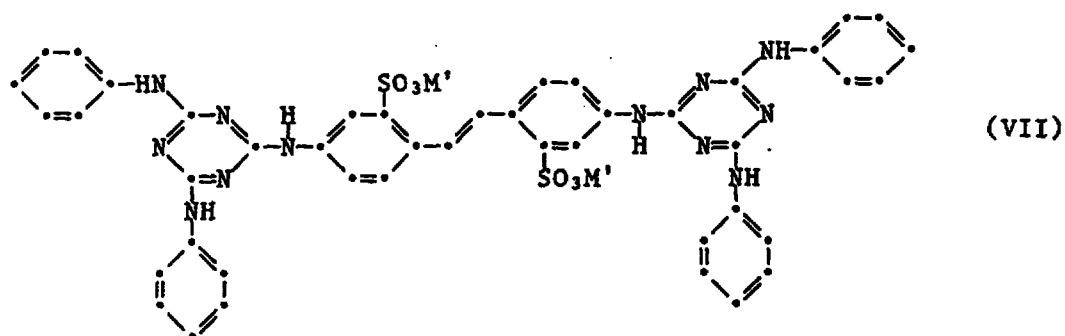


entspricht, wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet.

12. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid Xanthan ist.
13. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen Aufhellerformulierungen gemäss Anspruch 1 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man zu dem feuchten Presskuchen oder dem trockenen Pulver des Aufhellers gemäss Anspruch 1 oder 15 ein anionisches Polysaccharid gibt, und mit Wasser vermischt und homogenisiert.
14. Verwendung der lagerstabilen Aufhellerformulierungen gemäss Anspruch 1 oder 15 zur Herstellung von Waschmitteln.
15. Lagerstabile Aufhellerformulierung dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers,
 - b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen Polysaccharids, und
 - c) Wasser sowie gegebenenfalls
 - d) Hilfsstoffe enthält.
16. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Hilfsstoff ein Elektrolyt oder Elektrolytgemisch ist.
17. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Elektrolyt 0,1 - 25 Gew.% beträgt.
18. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 1, 15, 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Polysaccharid ein modifiziertes Polysaccharid ist, das sich von der Zellulose ableiten lässt.
19. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Polysaccharid eine veretherte Zellulose oder ein Heteropolysaccharid mit einer Zellulose-Grundstruktur ist.
20. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - a) 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers der Formel



oder

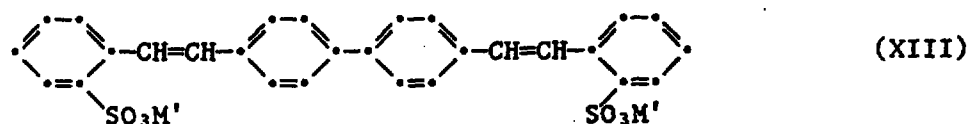


wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet,

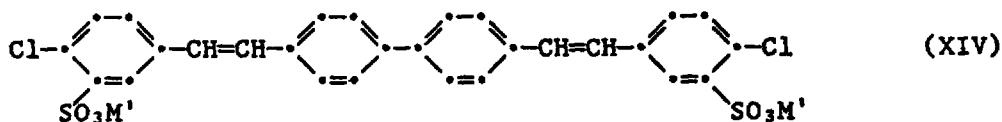
- b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung Xanthan, und
c) Wasser sowie gegebenenfalls
d) einen Elektrolyten oder ein Elektrolytgemisch enthält.

21. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie

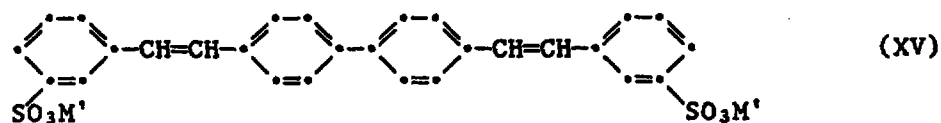
- a) 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers der Formel



oder



oder



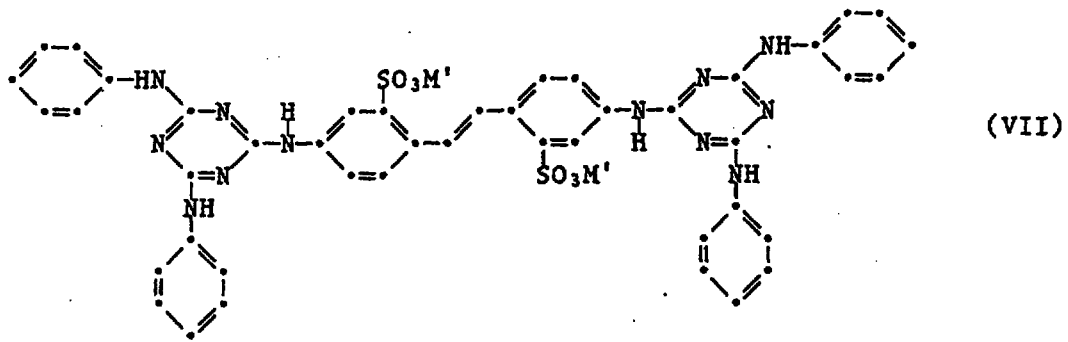
wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet,

- b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung Xanthan, und
c) Wasser sowie gegebenenfalls
d) einen Elektrolyten oder ein Elektrolytgemisch enthält.

Claims

1. A storage-stable whitener formulation which comprises

- a) 10 to 60 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic fluorescent whitening agent,
b) 0.01 to 1 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic polysaccharide, and
c) water.



wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet,

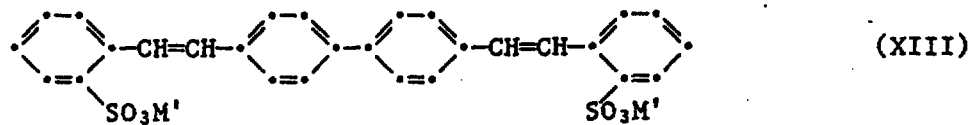
b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung Xanthan, und

c) Wasser sowie gegebenenfalls

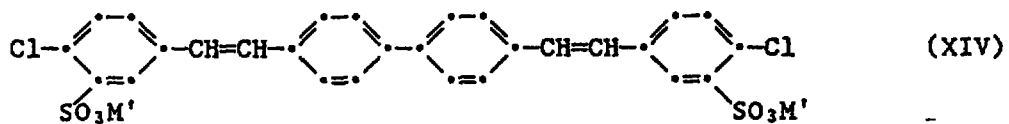
d) einen Elektrolyten oder ein Elektrolytgemisch enthält.

21. Lagerstabile Aufhellerformulierung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie

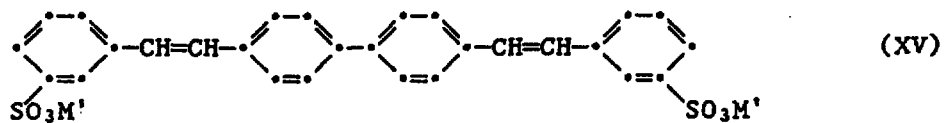
a) 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung eines anionischen optischen Aufhellers der Formel



oder



oder



wobei M' ein Alkalimetallion bedeutet,

b) 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufhellerformulierung Xanthan, und

c) Wasser sowie gegebenenfalls

d) einen Elektrolyten oder ein Elektrolytgemisch enthält.

50 Claims

1. A storage-stable whitener formulation which comprises

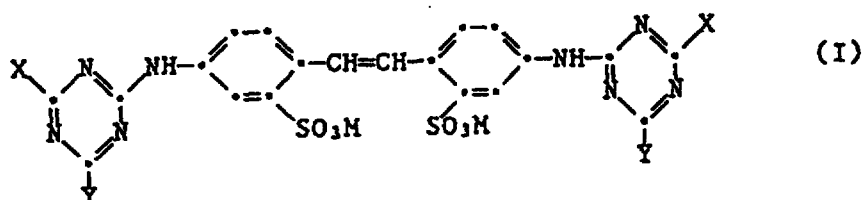
a) 10 to 60 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic fluorescent whitening agent,

b) 0.01 to 1 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic polysaccharide, and

c) water.

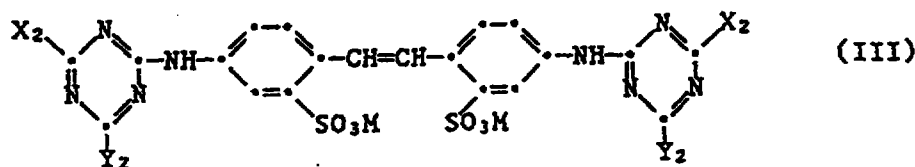


2. A storage-stable whitener formulation according to any one of claims 1, 15, 16 or 17, which contains 15-40 % by weight of whitening agent.
3. A storage-stable whitener formulation according to claim 1, which contains an electrolyte.
4. A storage-stable whitener formulation according to claim 1, which contains 2-25 % of electrolyte.
5. A storage-stable whitener formulation according to any one of claims 1, 15, 16 or 17, which contains a fluorescent whitening agent of the formula



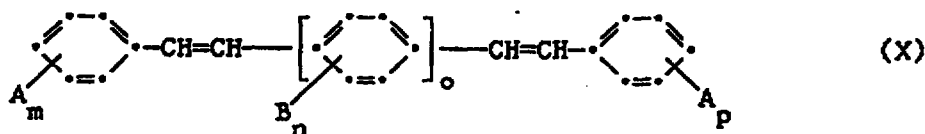
in which X and Y may be identical or different and are a secondary or tertiary amine radical or a mono- or disubstituted alkoxy group, and M is a hydrogen atom or a salt-forming cation.

6. A storage-stable whitener formulation according to claim 5, which contains a fluorescent whitening agent of the formula



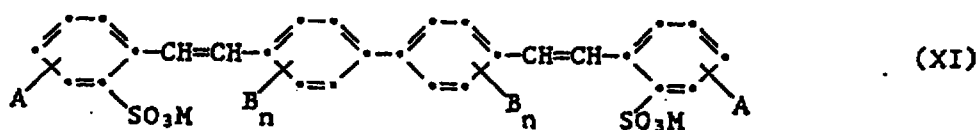
in which X_2 and Y_2 may be identical or different and are the phenylamino group, the morpholino group, an alkylamino group of 1 to 4 carbon atoms which may be substituted by hydroxyl radicals, and M is hydrogen or a salt-forming cation.

7. A storage-stable whitener formulation according to any one of claims 1, 15, 16 or 17, which contains a fluorescent whitening agent of the formula 1a



where A is a sulfonic acid radical, hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy or halogen, and B is hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy or halogen, with the proviso that at least one substituent A is a sulfonic acid radical and m, n, o and p are each independently of one another 1 or 2.

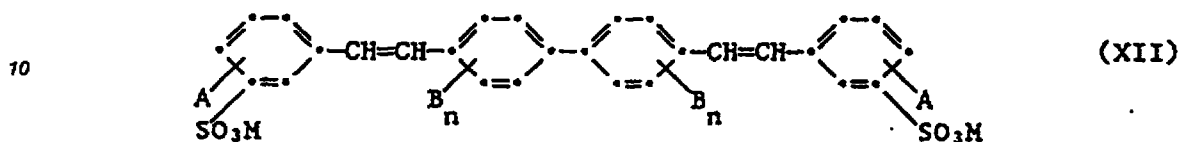
8. A storage-stable whitener formulation according to claim 7, which contains a fluorescent whitening agent of the formula





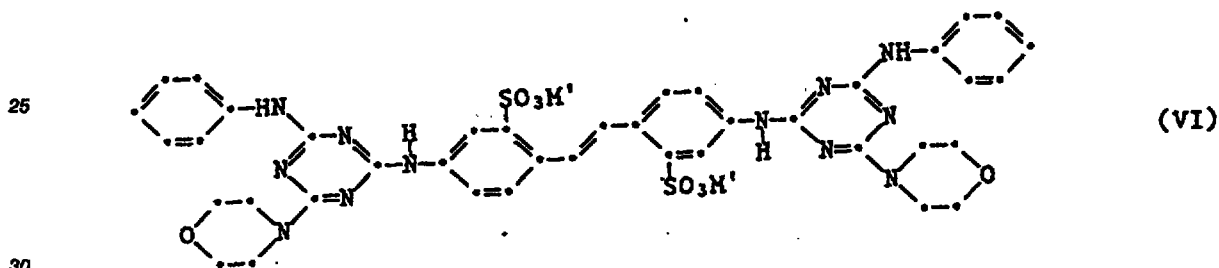
where A is a sulfonic acid radical, hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy or halogen, and B is a sulfonic acid radical, hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy or halogen, and each n independently of the other is 1 or 2, and M is a salt-forming cation.

9. A storage-stable whitener formulation according to claim 7, which contains a fluorescent whitening agent of the formula

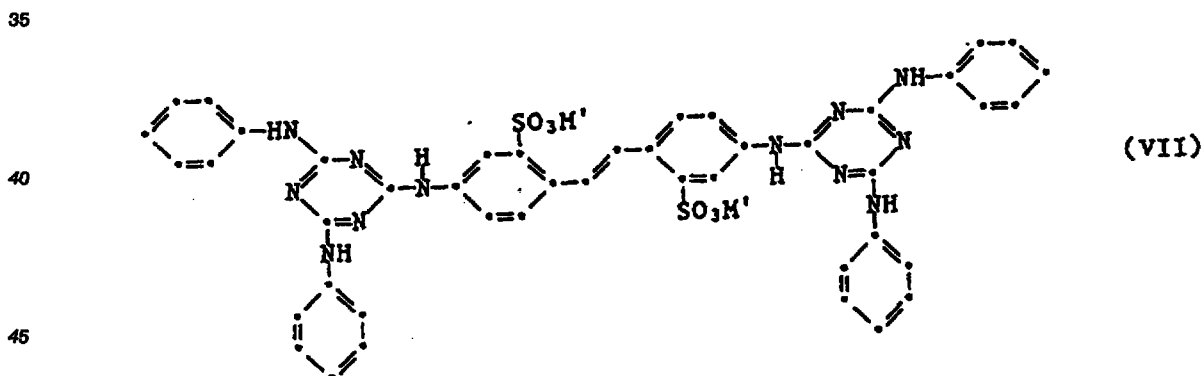


where A is a sulfonic acid radical, hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy or halogen, and B is hydrogen, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy or halogen, and each n independently of the other is 1 or 2, and M is a salt-forming cation.

10. A storage-stable whitener formulation according to claim 5, which contains a fluorescent whitening agent of the formula

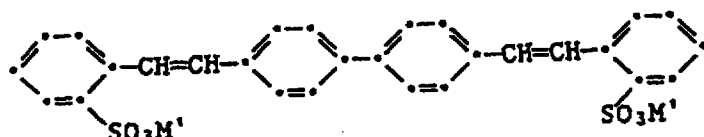


or



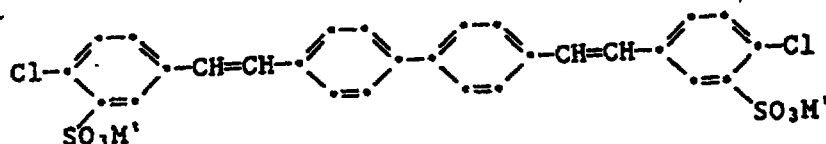
where M' is an alkali metal ion.

11. A storage-stable whitener formulation according to claim 7, which contains a fluorescent whitening agent of the formula



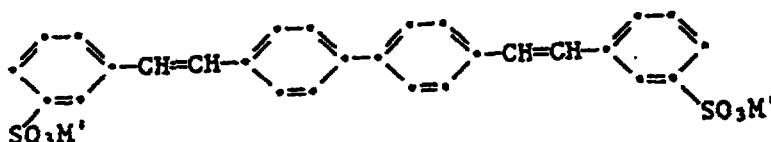
(XIII)

or



(XIV)

or



(XV)

where M' is an alkali metal ion.

12. A storage-stable whitener formulation according to either claim 1 or claim 15, wherein the anionic polysaccharide is xanthane.

13. A process for the preparation of a storage-stable whitener formulation according to either claim 1 or claim 15, which comprises mixing the moist filter cake or the dry powder of the fluorescent whitening agent according to claim 1 or claim 15 with an anionic polysaccharide and with water, and homogenizing the formulation.

14. The use of a storage-stable whitener formulation according to either claim 1 or claim 15 for the preparation of a detergent composition.

15. A storage-stable whitener formulation which comprises

- a) 10 to 60 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic fluorescent whitening agent,
- b) 0.01 to 1 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic polysaccharide, and
- c) water, and optionally
- d) auxiliaries.

16. A storage-stable whitener formulation according to claim 15, wherein the auxiliary is an electrolyte or a mixture of electrolytes.

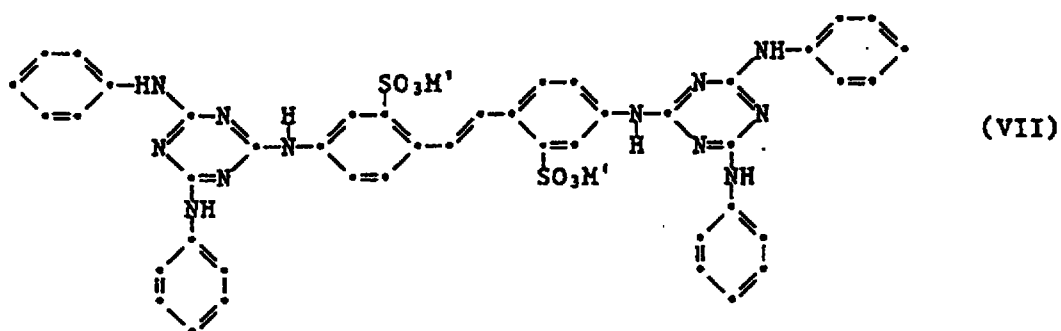
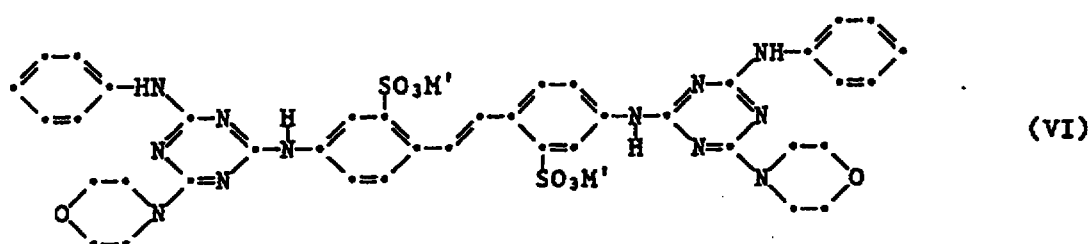
17. A storage-stable whitener formulation according to claim 16, which contains 0.1-25 % by weight of electrolyte.

18. A storage-stable whitener formulation according to any one of claims 1, 15, 16 or 17, wherein the anionic polysaccharide is a modified polysaccharide which can be derived from cellulose.

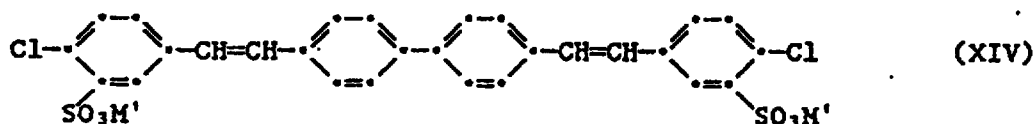
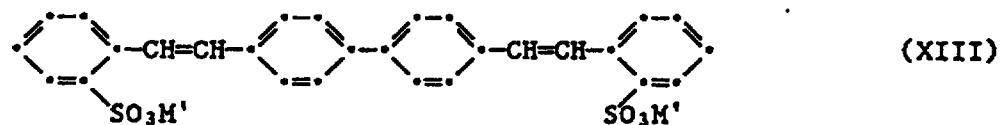
19. A storage-stable whitener formulation according to claim 18, wherein the modified polysaccharide is an etherified cellulose or a heteropolysaccharide having the basic structure of cellulose.

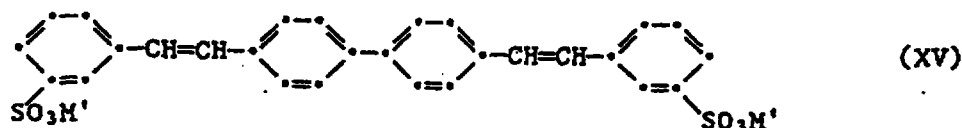


20. A storage-stable whitener formulation according to claim 15, which comprises
 a) 10 to 60 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic fluorescent whitening agent of the formula



- 35 21. A storage-stable whitener formulation according to claim 15, which comprises
 a) 10 to 60 % by weight, based on the total weight of the whitener formulation, of an anionic fluorescent whitening agent of the formula





where M' is an alkali metal ion,

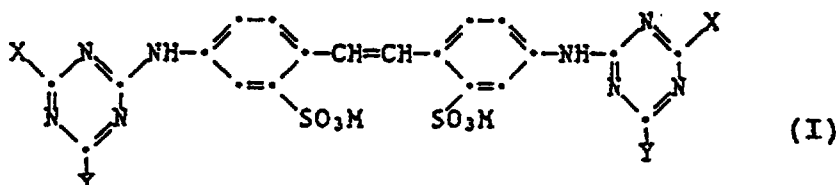
b) 0.01 to 1 % by weight of xanthane, based on the total weight of the whitener formulation,

c) water, and optionally

d) an electrolyte or a mixture of electrolytes.

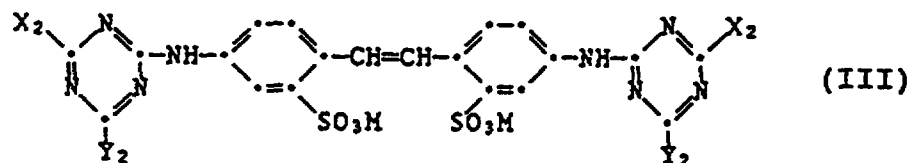
Revendications

1. Formulation d'azurant stable en magasin, **caractérisée** en ce qu'elle contient
 - a) de 10 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un azurant optique anionique,
 - b) de 0,01 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un polysaccharide anionique, et
 - c) de l'eau.
2. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, 15, 16 ou 17, **caractérisée** en ce qu'elle contient de 15 à 40 % en poids d'azurant.
3. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, **caractérisée** en ce qu'elle contient un électrolyte.
4. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, **caractérisée** en ce qu'elle contient de 2 à 25 % d'électrolyte.
5. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, 15, 16 ou 17, **caractérisée** en ce que l'azurant optique correspond à la formule



dans laquelle X et Y, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un reste d'amine secondaire ou tertiaire ou un groupe alcoxy mono-substitué ou di-substitué, et M représente un atome d'hydrogène ou un cation formant un sel.

6. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 5, **caractérisée** en ce que l'azurant optique correspond à la formule

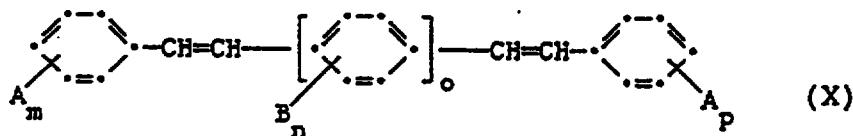


dans laquelle X₂ et Y₂, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun le groupe phénylamino, le groupe morpholino ou un groupe alkylamino comportant de 1 à 4 atomes de carbone



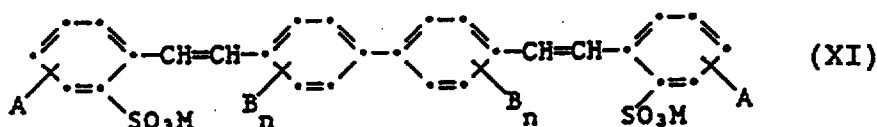
et qui peut être substitué par des groupes hydroxyle, et M représente un atome d'hydrogène ou un cation formant un sel.

7. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, 15, 16 ou 17, caractérisée en ce que l'azurant optique correspond à la formule



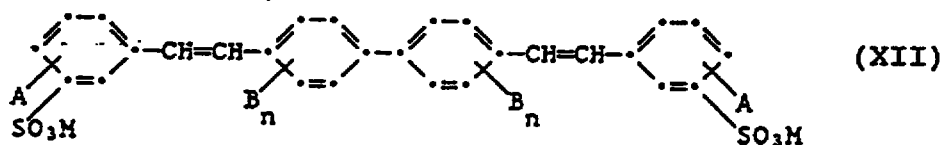
dans laquelle A représente un groupe sulfo, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄, un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou un atome d'halogène, et B représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁₋₄ ou alcoxy en C₁₋₄, à condition qu'au moins l'un des substituants A représente un groupe sulfo, et m, n, o et p, indépendamment les uns des autres, représentent chacun le nombre 1 ou 2.

8. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 7, caractérisée en ce que l'azurant optique correspond à la formule



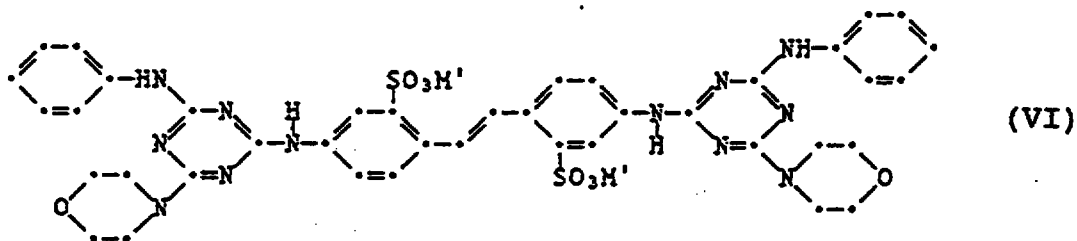
dans laquelle A représente un groupe sulfo, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄, un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou un atome d'halogène, B représente un groupe sulfo, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄, un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou un atome d'halogène, les n représentent, indépendamment l'un de l'autre, le nombre 1 ou 2, et M représente un cation formant un sel.

9. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 7, caractérisée en ce que l'azurant optique correspond à la formule



dans laquelle A représente un groupe sulfo, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄, un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou un atome d'halogène, B représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁₋₄, un groupe alcoxy en C₁₋₄ ou un atome d'halogène, les n représentent, indépendamment l'un de l'autre, le nombre 1 ou 2, et M représente un cation formant un sel.

10. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 5, caractérisée en ce que l'azurant optique correspond à la formule





13. Procédé de préparation de formulations d'azurant stables en magasin et conformes à la revendication 1 ou 15, **caractérisé** en ce que l'on ajoute un polysaccharide anionique au gâteau humide de filtration ou à la poudre séchée de l'azurant indiqué dans la revendication 1 ou 15, on mélange le tout avec de l'eau et on homogénéise le tout.

14. Utilisation des formulations d'azurants stables en magasin, conformes à la revendication 1 ou 15, pour la fabrication de produits de lavage.

15. Formulation d'azurant stable en magasin, **caractérisée** en ce qu'elle contient :

- a) de 10 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un azurant optique anionique,
- b) de 0,01 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un polysaccharide anionique, et
- c) de l'eau, ainsi que
- d) d'éventuels adjuvants.

16. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 15, **caractérisée** en ce que l'adjuvant est un électrolyte ou un mélange d'électrolytes.

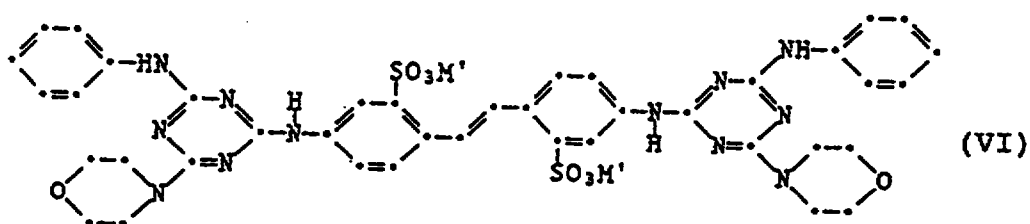
17. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 16, **caractérisée** en ce que sa teneur en électrolyte vaut de 0,1 à 25 % en poids.

18. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 1, 15, 16 ou 17, **caractérisée** en ce que le polysaccharide anionique est un polysaccharide modifié qui dérive de la cellulose.

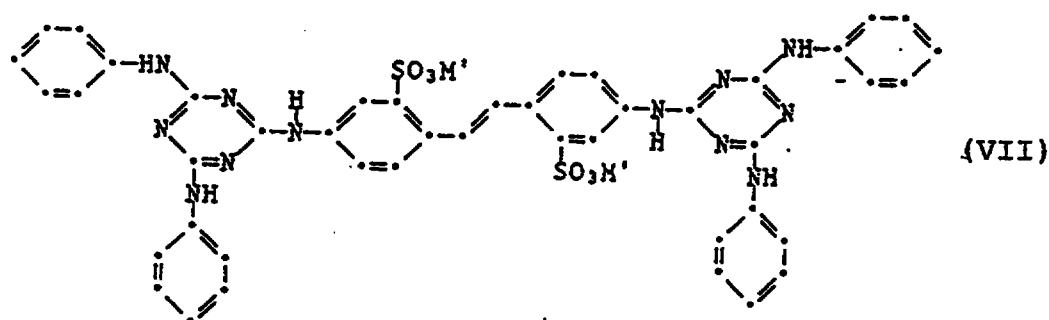
19. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 18, **caractérisée** en ce que le polysaccharide modifié est une cellulose étherifiée ou un hétéropolysaccharide dont la structure de base est celle de la cellulose.

20. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 15, **caractérisée** en ce qu'elle contient :

- a) de 10 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un azurant optique anionique de formule



ou





où M' représente un ion de métal alcalin,

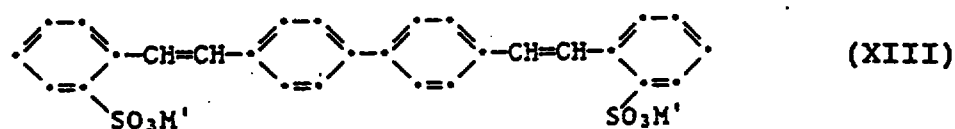
b) de 0,01 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, de xanthane, et

c) de l'eau, ainsi que, le cas échéant,

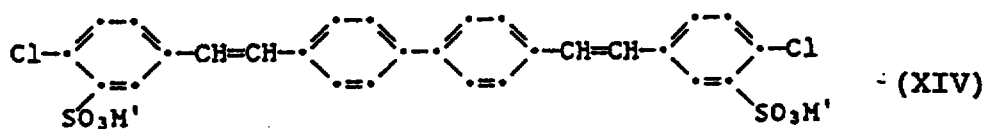
d) un électrolyte ou un mélange d'électrolytes.

21. Formulation d'azurant stable en magasin, conforme à la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle contient :

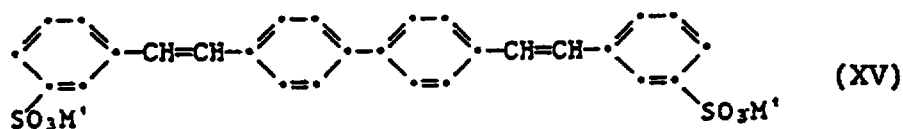
a) de 10 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, d'un azurant optique anionique de formule



ou



ou



où M' représente un ion de métal alcalin,

b) de 0,01 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la formulation d'azurant, de xanthane, et

c) de l'eau, ainsi que, le cas échéant,

d) un électrolyte ou un mélange d'électrolytes.