

Beschreibung

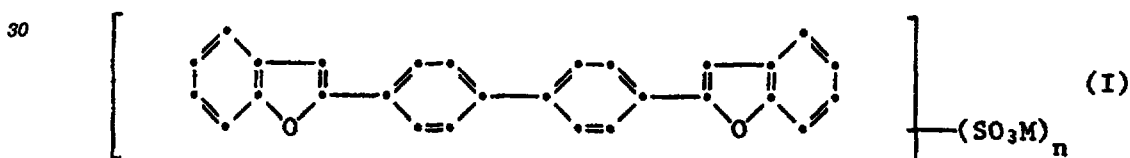
Die Anmeldung betrifft lagerstabile, trockene Waschmittel, die neben mindestens einer Persäure oder deren Salze mindestens einen spezifischen optischen Aufheller vom Bis-benzofuranyl-Typ enthalten, sowie deren Herstellung und Verwendung zum Waschen von Textilien.

Begründet durch den gestiegenen Anteil an Kunstfasern bzw. Mischfasern in den heute hergestellten Textilien, dem Wunsch, bunte Wäsche nicht mehr separat zu waschen sowie aus Energie-Sparmassnahmen wird in vielen Ländern die Wäsche nicht mehr bei 90°C-95°C oder beim Kochen sondern bei tieferen Temperaturen gewaschen. Dies führte dazu, dass die bislang meistens in Waschmitteln enthaltenen, als Bleichmittel wirkenden, Perborate durch Hilfsmittel wie z.B. Tetraacetythyldiamin (TAED) aktiviert werden mussten, um akzeptable Bleicheffekte auch bei Waschttemperaturen von 60-80°C zu erlangen. Bei noch tieferen Waschttemperaturen liefern auch die Perborat/Aktivator-Systeme keine befriedigenden Ergebnisse mehr.

Seit einiger Zeit werden daher Waschmittel beschrieben (DE-OS-27 56 583, EP-A-145 438, GB-2 141 754, GB-2 141 755, US-4 028 263, GB-59 272), die stärkere Bleichmittel wie z.B. Persäuren enthalten. Diese neuen Bleichmittel zeigen einerseits zwar hervorragende Bleicheffekte schon bei Temperaturen ab 20°C, andererseits zerstören sie aber die üblichen in Waschmitteln enthaltenen optischen Aufheller.

Es wurde nun gefunden, dass spezielle Bis-benzofuranyl-Verbindungen überraschenderweise eine ausgezeichnete Stabilität in Waschmitteln aufweisen, die solche starken Bleichmittel enthalten. Unter durchschnittlichen Lagerbedingungen und sogar unter verschärften Bedingungen (Temperaturen über 30°C und Luftfeuchtigkeit über 60 %) sind diese speziellen Bis-benzofuranyl-Aufheller im Waschmittel über mehrere Monate vollständig stabil oder werden höchstens in einem für die Praxis nicht störenden Mass abgebaut.

Gegenstand der Anmeldung sind somit lagerstabile trockene Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen oder organischen Persäure oder deren Salze oder Mischungen von Persäuren oder deren Salze sowie 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Bis-benzofuranyl-Aufheller der Formel (I)



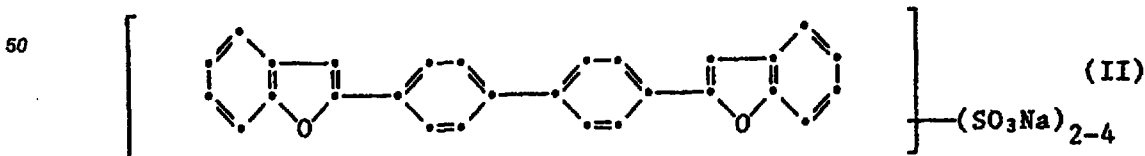
sind, worin

M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = 2 bis 4 bedeuten und wobei (I) gegebenenfalls auch mit Resten R = Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, und daß die Waschmittel Mono- oder Polypersäure mit Alkylketten von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat oder Mischungen davon oder deren Salze enthalten.

M in Formel (I) steht beispielsweise für Erdalkalimetall wie Magnesium oder Calcium, vorzugsweise jedoch Alkalimetall, wie Lithium, Natrium, Kalium und gegebenenfalls substituiertes Ammonium, wie Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanol-ammonium, Mono-, Di- oder Tripropanol-ammonium oder Tri- oder Tetramethyl-ammonium.

Insbesondere enthalten die Waschmittel als Aufheller Verbindungen der Formel



Diese optischen Aufheller der Formel I und II sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (DE-OS-2 238 734).

Bei den Persäuren bzw. deren Salze handelt es sich um in der Literatur beschriebene oder auf dem Markt befindliche organische oder anorganische Verbindungen die Textilien schon bei Temperaturen ab 20 °C bleichen. Insbesondere sind die organischen Persäuren wie zum Beispiel Mono- oder Polypersäuren mit Alkyl-Ketten von mindestens 3, vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen vor allem jedoch Diperoxydicarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, wie Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure und/oder Diperoxyphthalsäure von Interesse. Es können aber auch sehr wirksame, anorganische Persäuren wie Persulfat eingesetzt werden. Die einzusetzende Menge an organischen Persäuren liegt vorzugsweise bei 0,5 % bis 10 %, insbesondere 1 % bis 5 % und an anorganischen Persäuren vorzugsweise bei 1 % bis 30 %, insbesondere 10 % bis 20 %, bezogen auf das gesamte Waschmittelgewicht und gegebenenfalls in Kombination mit kleinen Mengen an Verbindungen, die die Bleichwirkung der Persäuren verstärken.

Selbstverständlich können auch Mischungen von organischen und/oder anorganischen Persäuren bzw. -Salzen eingesetzt werden.

Die Zugabe der Persäuren in das Waschmittel erfolgt vor allem durch Mischen der Komponenten z.B. mit Hilfe von Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschicht-Mischern.

Bei den Waschmitteln handelt es sich um trockene Waschmittel üblicher Zusammensetzungen. In der Regel enthalten sie neben der erfindungsgemässen Kombination aus Persäure und Aufheller, beispielsweise anionische, nicht-ionogene, amphotere und/oder kationische Tenside, Builder wie z.B. Pentanatriumtripolyphosphat oder Ersatzprodukte wie Phosphonate, Polycarboxylate, Acryl-Malein-Copolymere, Zeolithe, Nitrilotriacetat, Ethylendiaminotetraessigsäure, Schmutzsuspendiermittel wie z.B. Natriumcarboxymethylcellulose, Salze zur Einstellung des pH-Werts wie z.B. Alkali- oder Erdalkalisilikate, Schaum-Regulatoren wie z.B. Seife, Salze zur Einstellung der Sprühtrocknungs- und Granulat-Eigenschaften wie z.B. Natriumsulfat, Parfums, sowie gegebenenfalls antistatische und weichmachende Mittel, Enzyme, Photobleichmittel, Pigmente und/oder Nuancierungsmittel. Selbstverständlich sollen diese Bestandteile gegenüber dem eingesetzten Bleichsystem stabil sein.

Dank der erfindungsgemässen Kombination ist es möglich, Waschmittel anzubieten, die dem üblichen Standard wie z.B. punkto Waschkraft, Fleckenentfernung, Erfrischung des Aussehens der gewaschenen Artikel entsprechen, auch wenn bei Temperaturen von 20 °C-60 °C gewaschen wird. Vorteilhafterweise können somit Buntwäsche und Weisswäsche unabhängig von der Faser zusammen gewaschen werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Prozent-Angaben sind Gewichtsprozent.

Waschmittelzubereitung

Die Waschmittel der folgenden Beispiele werden nach dem üblichen Verfahren, in zwei Stufen hergestellt:

Zuerst wird ein Granulat A durch Trocknung und Granulierung eines Slurry bestehend aus ca. 1 Teil Wasser und 1 Teil Waschmittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 84 g Lineares Dodecylbenzolsulfonat
- 31 g Talgalkohol-tetradecan-äthylenglykoläther (14 AeO)
- 37 g Na-Seife (vorwiegend aus Behen-Säure und C₁₄-C₂₀)
- 458 g Na-Tripolyphosphat
- 79 g Na-Silikat
- 20 g Mg-Silikat
- 12 g Carboxymethylcellulose
- 2 g Äthylendiamin-tetraacetat
- 222 g Na-Sulfat
- 1 g optische Aufheller (FWA) gemäss der Formel (I)-(II).

Zu 500 g dieses Granulats A, das nach der Trocknung eine Restfeuchte von ~5 % aufweist, wird die Persäure B (70 g K-Monopersulfat + 2 mg CuSO₄ wasserfrei) im trockenen Zustand homogen zugemischt.

Lagertest

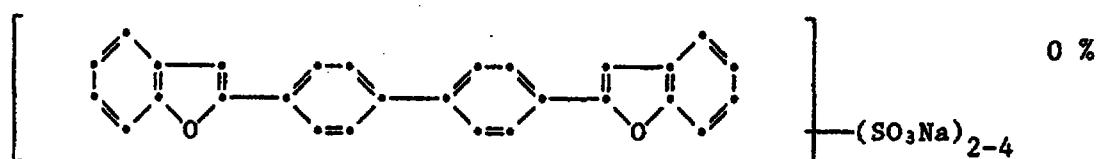
- Proben der so erhaltenen Waschmittel W (Granulat A + Persäure B) werden:
- einerseits zur Kontrolle des Ausgangswertes, sofort durch Extraktion und spektrophotometrische Extinktions-Messung auf den Gehalt an FWA bestimmt, (theoretisch: 0.1 % FWA bezogen auf das Gewicht des Granulats A)

- andererseits in Handels-Waschpulver gerechten Karton-Paketen, d.h. mit Beschichtung, unter ausgewählten und kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Bedingungen während bestimmten Zeit-Perioden gelagert. Nach der Lagerung wird von jedem Waschmittel sofort der Gehalt an FWA bestimmt. Der Unterschied zum Ausgangswert, in Prozent ausgedrückt, ist ein Mass für die Stabilität des FWA gegenüber dem entsprechenden Bleichmittel im Waschpulver.

Die oben erwähnte FWA-Bestimmung wird wie folgt durchgeführt:

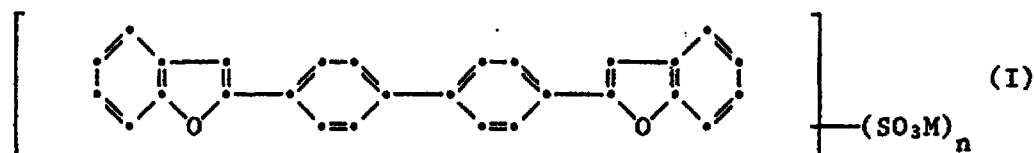
Das Waschpulver wird durch Mahlen gut homogenisiert und 1 g davon wird mit 200 ml Lösungsmittel, bestehend aus 9 Teilen Dimethylsulfoxid und 1 Teil Wasser versetzt, und bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt. Dann wird während 30 Minuten zentrifugiert. Von der so erhaltenen, klaren Lösung wird eine Probe mit einer Pipette in eine 1 cm Quarz-Küvette transferiert und deren Extinktion im UV-Bereich, beim Absorptionsmaximum gegen eine Standard-Lösung des jeweiligen FWA gemessen. Die Extinktion ist der FWA-Konzentration proportional. Die Reproduzierbarkeit der Resultate liegt bei ca. $\pm 1\%$, sofern die Test-Bedingungen genau gleich eingehalten werden.

Beispiel: Gemäss oben beschriebenen Bedingungen, wird der prozentuale FWA-Verlust bestimmt. Die Lagerung erfolgt in geschlossenem Paket, bei 20 bis 25 °C. Nach 6 Monaten beträgt der FWA-Verlust von:



25 Patentansprüche

1. Lagerstabile trockene Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen oder organischen Persäure oder deren Salze oder Mischungen von Persäuren oder deren Salze sowie 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Bis-benzofuranyl-Aufheller der Formel (I)



40 sind, worin

M = Wasserstoff oder ein Äquivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = 2 bis 4 bedeuten, und daß die Waschmittel Mono- oder Polypersäure mit Alkylketten von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat oder Mischungen davon oder deren Salze enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, das als Persäure bzw. -salz, Diperoxydicarbonsäuren mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat oder Mischungen davon oder deren Salze, enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, das als Persäure bzw. -salz, Diperoxydicarbonsäuren mit 6-12 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat, oder Mischungen davon oder deren Salze enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das die Persäure in Kombination mit kleinen Mengen an Verbindungen, die Bleichwirkung der Persäuren verstärken, enthält.

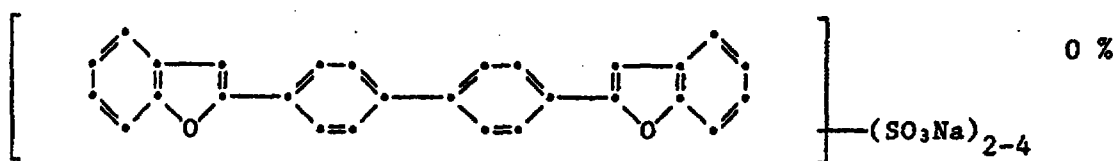


- andererseits in Handels-Waschpulver gerechten Karton-Paketen, d.h. mit Beschichtung, unter ausgewählten und kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Bedingungen während bestimmten Zeit-Perioden gelagert. Nach der Lagerung wird von jedem Waschmittel sofort der Gehalt an FWA bestimmt. Der Unterschied zum Ausgangswert, in Prozent ausgedrückt, ist ein Mass für die Stabilität des FWA gegenüber dem entsprechenden Bleichmittel im Waschpulver.

Die oben erwähnte FWA-Bestimmung wird wie folgt durchgeführt:

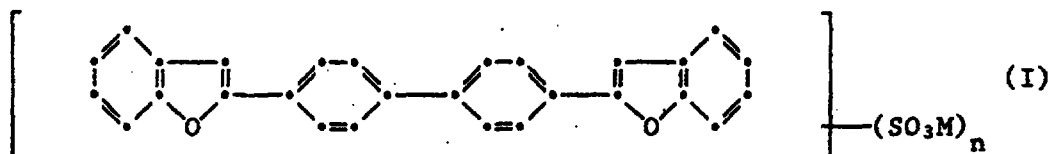
Das Waschpulver wird durch Mahlen gut homogenisiert und 1 g davon wird mit 200 ml Lösungsmittel, bestehend aus 9 Teilen Dimethylsulfoxid und 1 Teil Wasser versetzt, und bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt. Dann wird während 30 Minuten zentrifugiert. Von der so erhaltenen, klaren Lösung wird eine Probe mit einer Pipette in eine 1 cm Quarz-Küvette transferiert und deren Extinktion im UV-Bereich, beim Absorptionsmaximum gegen eine Standard-Lösung des jeweiligen FWA gemessen. Die Extinktion ist der FWA-Konzentration proportional. Die Reproduzierbarkeit der Resultate liegt bei ca. $\pm 1\%$, sofern die Test-Bedingungen genau gleich eingehalten werden.

Beispiel: Gemäss oben beschriebenen Bedingungen, wird der prozentuale FWA-Verlust bestimmt. Die Lagerung erfolgt in geschlossenem Paket, bei 20 bis 25 °C. Nach 6 Monaten beträgt der FWA-Verlust von:



Patentansprüche

1. Lagerstabile trockene Waschmittel enthaltend 0,5 bis 30 % einer anorganischen oder organischen Persäure oder deren Salze oder Mischungen von Persäuren oder deren Salze sowie 0,03 % bis 0,5 % eines optischen Aufhellers oder eine Mischung von optischen Aufhellern, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Aufheller Bis-benzofuranyl-Aufheller der Formel (I)



sind, worin

M = Wasserstoff oder ein Aequivalent eines nicht chromophoren Kations und

n = 2 bis 4 bedeuten, und daß die Waschmittel Mono- oder Polypersäure mit Alkylketten von 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat oder Mischungen davon oder deren Salze enthalten.

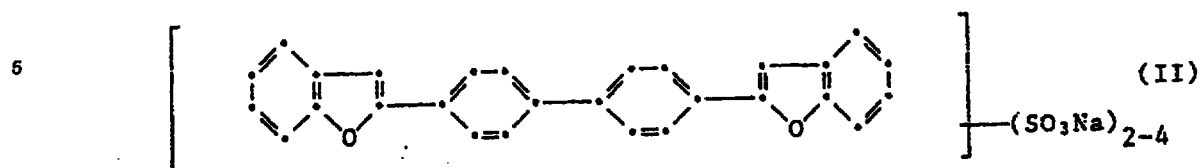
2. Mittel nach Anspruch 1, das als Persäure bzw. -salz, Diperoxydicarbonsäuren mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat oder Mischungen davon oder deren Salze, enthält.

3. Mittel nach Anspruch 2, das als Persäure bzw. -salz, Diperoxydicarbonsäuren mit 6-12 Kohlenstoffatomen und/oder Persulfat, oder Mischungen davon oder deren Salze enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das die Persäure in Kombination mit kleinen Mengen an Verbindungen, die Bleichwirkung der Persäuren verstärken, enthält.



5. Mittel nach Anspruch 1, der als optischen Aufheller Verbindungen der Formel (II)



10

enthält.

15

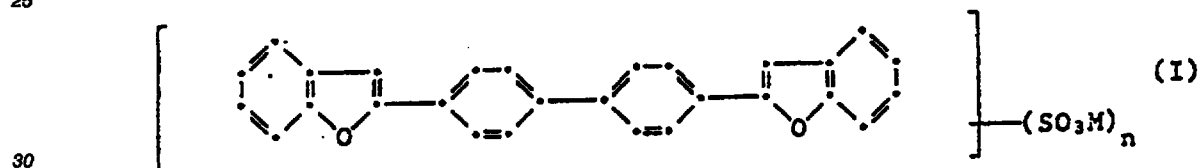
6. Verwendung der Waschmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zum Waschen von Textilien bei Temperaturen von 20 bis 60 ° C.
7. Herstellung der Waschmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, durch Mischen der Komponenten mit Hilfe von Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschichtmischern.

Claims

20

1. A storage-stable dry detergent containing 0.5 to 30% of an inorganic or organic peracid or salts thereof or mixtures of peracids or salts thereof and 0.03% to 0.5% of a fluorescent whitening agent or a mixture of fluorescent whitening agents, wherein the fluorescent whitening agents are bis-benzofuranyl fluorescent whitening agents of the formula (I)

25



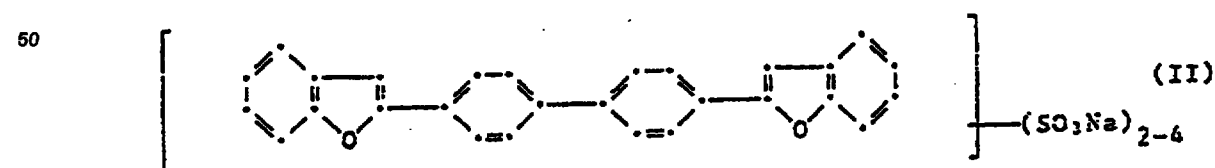
35

in which M is hydrogen or one equivalent of a non-chromophoric cation and n is 2 to 4, and wherein the detergent contains mono- or polyperacid having alkyl chains of 3 to 20 carbon atoms and/or persulfate or mixtures thereof or salts thereof.

40

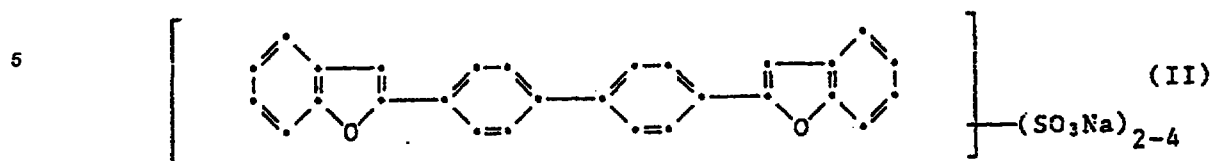
2. A detergent according to claim 1, which contains, as the peracid or peracid salt, a diperoxydicarboxylic acid having 6 to 20 carbon atoms and/or a persulfate or mixtures thereof or salts thereof.
3. A detergent according to claim 2, which contains, as the peracid or peracid salt, a diperoxydicarboxylic acid having 6-12 carbon atoms and/or a persulfate or mixtures thereof or salts thereof.
4. A detergent according to any one of claims 1 to 3, which contains the peracid in combination with small amounts of compounds which intensify the bleaching action of the peracids.
5. A detergent according to claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (II)

50





5. Mittel nach Anspruch 1, der als optischen Aufheller Verbindungen der Formel (II)



10

enthält.

6. Verwendung der Waschmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zum Waschen von Textilien bei Temperaturen von 20 bis 60 ° C.

15

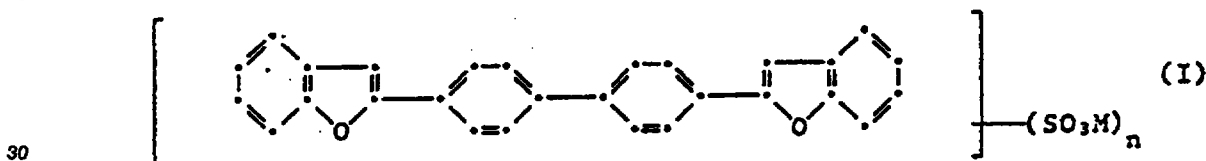
7. Herstellung der Waschmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, durch Mischen der Komponenten mit Hilfe von Schnecken-Dosier-Systemen und/oder Wirbelschichtmischern.

Claims

20

1. A storage-stable dry detergent containing 0.5 to 30% of an inorganic or organic peracid or salts thereof or mixtures of peracids or salts thereof and 0.03% to 0.5% of a fluorescent whitening agent or a mixture of fluorescent whitening agents, wherein the fluorescent whitening agents are bis-benzofuranyl fluorescent whitening agents of the formula (I)

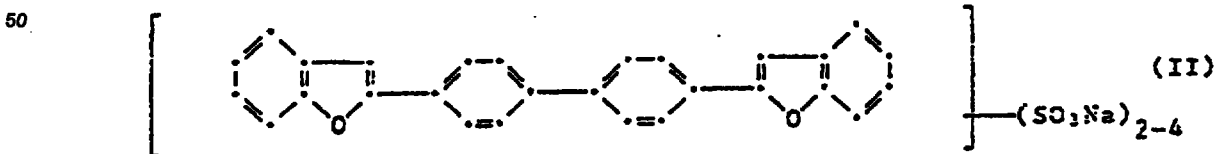
25



35

in which M is hydrogen or one equivalent of a non-chromophoric cation and n is 2 to 4, and wherein the detergent contains mono- or polyperacid having alkyl chains of 3 to 20 carbon atoms and/or persulfate or mixtures thereof or salts thereof.

2. A detergent according to claim 1, which contains, as the peracid or peracid salt, a diperoxydicarboxylic acid having 6 to 20 carbon atoms and/or a persulfate or mixtures thereof or salts thereof.
- 40 3. A detergent according to claim 2, which contains, as the peracid or peracid salt, a diperoxydicarboxylic acid having 6-12 carbon atoms and/or a persulfate or mixtures thereof or salts thereof.
4. A detergent according to any one of claims 1 to 3, which contains the peracid in combination with small amounts of compounds which intensify the bleaching action of the peracids.
- 45 5. A detergent according to claim 1, which contains, as the fluorescent whitening agent, a compound of the formula (II)

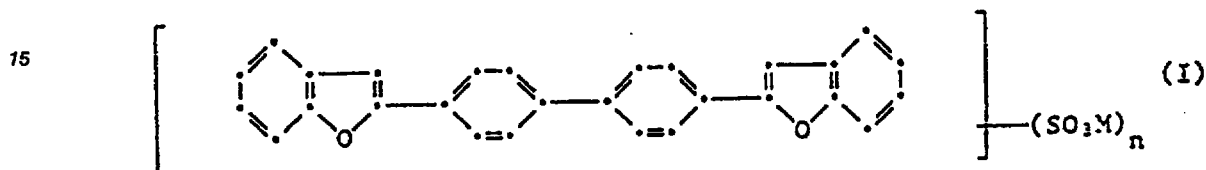




6. The use of a detergent according to any one of claims 1 to 5 for washing textiles at temperatures of 20 to 60 °C.
7. The preparation of a detergent according to any one of claims 1 to 5 by mixing the components with the aid of screw metering systems and/or fluidized bed mixers.

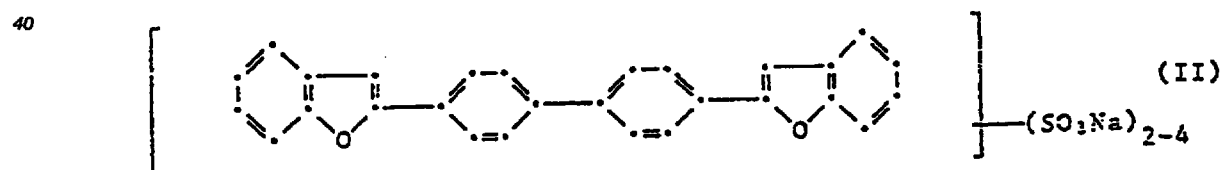
Revendications

1. Poudres à laver (détergents secs) stables au stockage, contenant de 0,5 à 30 % d'un peracide organique ou minéral ou d'un sel d'un peracide, ou d'un mélange de peracides ou de persels, ainsi que de 0,03 à 0,5 % d'un azurant optique ou d'un mélange d'azurants optiques, caractérisées en ce que les azurants optiques qu'elles contiennent sont des dérivés bis-benzofuranyliques de formule (I)



dans laquelle M représente un atome d'hydrogène ou un équivalent d'un cation non chromogène, et n représente un nombre valant de 2 à 4, et en ce que ces détergents contiennent des monoperacides ou des polyperacides dont la chaîne alkyle comporte de 3 à 20 atomes de carbone et/ou des persulfates, ou des mélanges de ceux-là ou de leurs sels.

2. Poudre à laver conforme à la revendication 1, qui contient, en tant que peracide ou persel, des acides diperoxydicarboxyliques comportant de 6 à 20 atomes de carbone et/ou un persulfate, ou des mélanges de ceux-là ou de leurs sels.
3. Poudre à laver conforme à la revendication 2, qui contient, en tant que peracide ou persel, des acides diperoxydicarboxyliques comportant de 6 à 12 atomes de carbone et/ou un persulfate, ou des mélanges de ceux-là ou de leurs sels.
4. Poudre à laver conforme à l'une des revendications 1 à 3, qui contient des peracides en combinaison avec de petites quantités de composés qui renforcent l'effet de blanchiment des peracides.
5. Poudre à laver conforme à la revendication 1, qui contient, comme azurants optiques, un ou des composés de formule (II)



6. Emploi de poudres à laver conformes aux revendications 1 à 5 pour le lavage de textiles à des températures comprises entre 20 et 60 °C.
7. Préparation des poudres à laver conformes aux revendications 1 à 5, par mélange des composants à l'aide de systèmes d'addition à vis doseuse et/ou de mélangeurs à lit fluidisé.