

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 025 551
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **80105230.9**

51

Int. Cl.³: **C 11 D 3/37, C 08 L 33/00,**
C 08 L 35/00

22

Anmeldetag: **03.09.80**

30

Priorität: **13.09.79 DE 2936984**

71

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.03.81**
Patentblatt 81/12

72

Erfinder: **Trleselt, Wolfgang, Dr., Alwin-Mittasch-Platz 1,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Perner, Johannes, Dr., Klesstrasse 19 B,**
D-6730 Neustadt 1 (DE)
Erfinder: **Hettche, Albert, Dr., Kleiststrasse 12,**
D-6711 Hessheim (DE)
Erfinder: **Denzinger, Walter, Wormser Landstrasse 65,**
D-6720 Speyer (DE)
Erfinder: **Ley, Gregor, Dr., In den Trankstuecken,**
D-6719 Wattenheim (DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr., Weinheimer**
Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE)

84

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

54

Verwendung von (Meth)acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisaten als Inkrustierungsinhibitoren in Waschmitteln.

57

Verwendung von Copolymerisaten aus – bezogen auf das Gewicht der Copolymerisate – 40 bis 90% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10% Maleinsäure als Monomere, die bevorzugt K-Werte von 10 bis 40 aufweisen, als Inkrustierungsinhibitoren vor allem in phosphatarmen Waschmitteln.

EP 0 025 551 A1

Verwendung von (Meth)acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisaten als Inkrustierungsinhibitoren in Waschmitteln

In modernen Waschmittelformulierungen muß bekanntlich wegen
5 der Gefahr der Eutrophierung der Gewässer der Gehalt an
Phosphaten zumindest stark herabgesetzt werden. Um die
Waschwirkung aber auf dem gleichen Stand wie bisher halten
zu können, müssen Phosphatersatzstoffe eingesetzt werden.
Von diesen sind vor allem Nitrilotriessigsäure, Polycar-
10 bonsäuren, wie Gluconsäure, Citronensäure, sodann polymere
Säuren, wie Poly(meth)acrylsäure, Maleinsäure/Vinyläther-
-Copolymerisate und neuerdings auch Polymaleinsäuren
bekannt geworden. Neueste Entwicklungen stellt der Einsatz
von anorganischen wasserunlöslichen Aufbaustoffen dar. Es
15 handelt sich um die in der DE-OS 24 12 837 beschriebenen
Alumosilikate vom Typ Zeolith A.

Eine Zusammenfassung über Möglichkeiten des Phosphater-
satzes findet sich in Angew. Chemie 87, Seiten 115 bis
20 142 (1975).

Nun sind aber die Phosphate nicht nur hervorragende Builder
mit Komplexierungsvermögen, sondern sie wirken auch als
Sekundärwaschmittel, d.h. sie verhindern auch die Ablä-
25 gerung von anorganischen, unlöslichen Salzen auf dem

30

35 Ze/BL

Gewebe. Diese Ablagerung wird Inkrustation genannt, und es hat sich gezeigt, daß keiner der bisher verwendeten Phosphatersatzstoffe hinsichtlich der Gesamtwirkung als Builder und des Inhibierungsvermögens gegenüber der Inkrustation in der Lage ist, Phosphate gleichwertig zu ersetzen. Man mußte daher Zusatzstoffe einsetzen, um des Problems der Inkru-

5 stierung Herr zu werden.

Aus der DE-PS 697 945 und DE-PS 540 101 sind Polyacrylsäuren und Copolymerisate der Maleinsäure mit anderen copolymerisierbaren Monomeren (verseifte Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate) als Zusätze in Waschmitteln bekannt, und es heißt in der dortgenannten Publikation, daß sich Textilien, die mit derartigen Waschmitteln gewaschen seien,

10 durch einen weichen Griff auszeichneten. Es hat sich gezeigt, daß diese Griffverbesserung zwar auf eine verminderte Inkrustation zurückzuführen ist, jedoch wiesen diese Gewebe einen immer noch zu hohen Aschegehalt auf, d.h. die Inkrustation war noch zu stark.

15

Neuerdings wurden auch reine Homopolymerisate der Maleinsäure mit niedrigem Molgewicht für diesen Zweck getestet, und es wurden auch, wie die DE-OS 28 40 169 lehrt, gewisse Fortschritte erzielt, aber auch diese reichten indes noch nicht aus.

20

25

Das Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, Stoffe aufzufinden, die in phosphatfreien oder -armen Waschmitteln, in möglichst geringen Mengen zugesetzt, die Inkru-

30 station weitestgehend verhindern.

Dieses Ziel wurde überraschenderweise mit Copolymerisaten erreicht, die 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure als Monomerbausteine enthalten.

35 Geeignet sind auch deren Alkali-, vorzugsweise Natrium-

und Ammoniumsalze.

Die Copolymerisate zeigen gegenüber reiner Polyacrylsäure und gegenüber reiner Polymaleinsäure ein sprunghaft verbessertes Inhibierungsvermögen gegenüber Inkrustationen bei Textilwaschprozessen mit phosphatfreien und phosphatarmen Waschmitteln.

Dieser Befund ist außerordentlich überraschend, da kaum anzunehmen war, daß Copolymerisate derart sprunghafte Änderungen ihrer Eigenschaften zeigen, nachdem die reinen Homopolymerisate ihrer Monomerbausteine wesentlich schlechtere Wirkungen zeigen.

Die Copolymerisate erhält man in an sich bekannter Weise durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit (Meth)acrylsäure in den angegebenen Mengenverhältnissen (berechnet als Maleinsäure) und anschließende Verseifung. Bevorzugt wählt man solche Mengen, daß im Copolymerisat 45 bis 85 Gew.% (Meth)acrylsäure und 55 bis 15 Gew.% Maleinsäure anwesend sind.

Die Polymerisation wird durch radikalische Initiierung in Lösung, Suspension oder als Fällungspolymerisation durchgeführt.

Die Polymerisationstemperaturen liegen bei etwa 50 bis 200, vorzugsweise 100 bis 150°C. Als Initiatoren kommen die üblichen radikalbildenden Verbindungen wie Dialkylperoxide, Alkylhydroperoxide, Perester, Diacylperoxide und Azoverbindungen, wie Azoisobutyronitril in Betracht.

Die erhaltenen Copolymerisate in unverseiftem Zustand weisen bevorzugt K-Werte von 10 bis 40 auf, die gemäß

Fikentscher, Cellulosechemie 13, Seite 58 in Methyläthylketon bei 25°C bestimmt werden.

Die Copolymerisate werden Waschmitteln - bezogen auf
5 Trockensubstanz - in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.% zugesetzt.

Da die Waschmittel alkalisch reagieren, liegen die Copolymerisate in Form der entsprechenden Alkalisalze vor; sie
10 können auch direkt als Alkali-, vorzugsweise Natriumsalz oder Ammoniumsalz eingesetzt werden.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

15 Allgemeine Versuchsbedingungen:

Waschgerät	Launder-Ometer
Temperatur	20 Min bei 40 bis 95°C 25 Min bei 95°C
20 Zahl der Waschzyklen	20
Wasserhärte	22°d
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Prüfgewebe	gebleichter Baumwollnessel
25 Veraschung	2 Std. bei 600°C

30

35

Testwaschmittel A:

- 8 Teile Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz
(C₁₂)
- 5 3 Teile Na-stearat/palmitat
- 25 Teile Natriumperborat
- 3 Teile Soda
- 8 Teile Na-Silikat
- 27 Teile Pentanatriumtripolyphosphat
- 10 2 Teile Carboxymethylcellulose
- 23 Teile Natriumsulfat

Testwaschmittel B:

- 15 5 Teile Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz (C₁₂)
- 3,6 Teile Fettalkoholethoxylat (C₁₆-C₁₈) + 10 Ethylenoxid
(EO)
- 24 Teile Natriumperborat
- 36 Teile Na₂SO₄
- 20 7,5 Teile Natriumsilikat
- 3 Teile Soda
- 6 Teile Na-orthophosphat
- 12,5 Teile Pentanatriumtripolyphosphat
- 2 Teile Carboxymethylzellulose
- 25 0,3 Teile optischer Aufheller

30

35

Testwaschmittel C:

- 6,8 Teile Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz (C_{12})
- 5 2,5 Teile Seife (s.A)
- 1 Teil Fettalkoholethoxylat (3 EO) ($C_{12}-C_{14}$)
- 4 Teile Fettalkoholethoxylat (12 EO) ($C_{16}-C_{18}$)
- 25 Teile Natriumperborat
- 14 Teile Na_2SO_4
- 10 0,8 Teile Soda
- 19 Teile Pentanatriumtripolyphosphat
- 2 Teile Carboxymethylcellulose
- 0,3 Teile optischer Aufheller
- 15 Die drei Testwaschmittel weisen somit einen gegenüber konventionellen Waschmitteln (ca. 45 bis 55 % Phosphat) stark verminderten Phosphatgehalt auf.

20

25

30

35

Beispiel 1

Die Waschmittellösung enthält 5 g/l Waschmittel A.

Inhibitor-Zusatz		Aschegehalt in %
5	Ohne Zusatz	5,62
	250 mg/l = 5 % Na-Salz einer Polyacrylsäure K-Wert 20	4,40
10	250 mg/l = 5 % Na-Salz einer Polyacrylsäure K-Wert 27	4,73
	250 mg/l = 5 % Na-Salz einer Polyacrylsäure K-Wert 37	4,55
15	250 mg/l = 5 % Copolymerisat aus Acrylsäure und Hydroxypropylacrylat (50:50)	5,26
	250 mg/l = 5 % MSA : AS -Copolymerisat K-Wert 10 (67:33)	0,77
	250 mg/l = 5 % MSA : AS -Copolymerisat K-Wert 15 (33:67)	0,54
20	250 mg/l = 5 % MSA : AS -Copolymerisat K-Wert 24 (50:50)	0,25

MSA = Maleinsäure

AS = Acrylsäure

25

30

35

Beispiel 2

Die Waschmittel-Lösung enthielt 5 g/l, 8 g/l und 11 g/l Testwaschmittel B

5	Inhibitor-Zusatz	% Aschegehalt bei Testwaschmittel		
		5 g/l	8 g/l	11 g/l
	ohne Zusatz	4,03	5,16	4,07
	250 mg/l Oligomaleinsäure (MG 650)	1,65	2,26	2,05
10	250 mg/l MSA : AS -Copolymerisat (33:67)	0,54	0,73	0,69
	250 mg/l MSA : AS -Copolymerisat - (50:50)	-	0,61	-

15

Beispiel 3

Die Waschmittellösung enthielt 5 g/l Waschmittel C.

20	Inhibitorzusatz	Aschegehalt in %
	Ohne Zusatz	4,09
	100 mg/l = 2 % Na-Salz einer Polyacrylsäure K-Wert 20	3,23
25	100 mg/l = 2 % MSA - Methylvinylether- Copolymerisat	3,24
	100 mg/l = 2 % Na-Salz der Aminotrismethylen- phosphonsäure (ATMP)	2,52
	100 mg/l = 2 % MSA-AS-Copolymerisat (33:67)	2,05
30	100 mg/l = 2 % MSA:AS-Copolymerisat (50:50)	2,05

Beispiel 4

Die Waschmittellösung enthält 8 g/l Testwaschmittel B.

35

	<u>Inhibitorzusatz</u>	<u>Aschegehalt in %</u>
	Ohne Zusatz	3,62
	125 mg/l MSA:AS-Copolymerisat (40:60) K-Wert: 24,7	1,97
5	125 mg/l MSA:AS-Copolymerisat (40:60) K-Wert: 30,7	1,82
	125 mg/l MSA:AS-Copolymerisat (40:60) K-Wert: 32,4	1,87
10	125 mg/l MSA:AS-Copolymerisat (40:60) K-Wert: 40,9	1,87

15

20

25

30

35

16

Patentanspruch

Verwendung von Copolymerisaten, die - bezogen auf das Gewicht der Polymerisate -

5 40 bis 90 % (Meth)acrylsäure und
 60 bis 10 % Maleinsäure als

Monomereinheiten einpolymerisiert enthalten, beziehungsweise deren Alkali- oder Ammoniumsalze als Inkrustierungsinhibitoren in Waschmitteln.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

002555.1
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5230.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 2 417 172</u> (PROCTER & GAMBLE CO.) * Anspruch 8 * --	1	C 11 D 3/37 C 08 L 33/00 C 08 L 35/00
	<u>DE - A - 2 236 870</u> (UNILEVER N.V.) * Anspruch 1 * --	1	
A	<u>DE - A - 2 243 282</u> (HENKEL & CIE.) * ganzes Dokument * --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - A1 - 2 646 803</u> (BASF AG) * ganzes Dokument * --		C 08 L 33/00 C 08 L 35/00
A	<u>DE - A1 - 2 650 281</u> (PROCTER & GAMBLE CO.) * ganzes Dokument * --		C 11 D 3/00
A	<u>DE - A1 - 2 745 275</u> (UNILEVER N.V.) * ganzes Dokument * --		
A	<u>EP - A1 - 0 000 215</u> (PROCTER & GAMBLE) * ganzes Dokument * ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 11-11-1980	Prüfer SCHULTZE