

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **84113016.4**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 1/66**
C 11 D 3/20, C 11 D 3/04
C 11 D 3/26

⑳ Anmeldetag: **29.10.84**

③① Priorität: **05.11.83 DE 3340033**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **Bechstedt, Wolfgang**
Zum Stadion 39
D-4018 Langenfeld(DE)

⑥④ **Verfahren zur Herstellung eines Wäschebehandlungsmittels.**

⑥⑦ Zur Herstellung eines zur Nachspülung von Textilien bestimmten flüssigen Entkalkungsmittels werden 5 bis 15 Gew.-% Maleinsäure in 20 bis 50 Gew.-% erwärmtem Wasser (40 bis 60°C) gelöst, 20 bis 45 Gew.-% Phosphorsäure (100 %ig) zugefügt und in diese Lösung 10 bis 25 Gew.-% Harnstoff eingerührt. Anschließend werden 1 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids bzw. eines Gemisches mehrerer nichtionischer Tenside, z. B. Nonylphenol/EO-Addukte, zugemischt.

0141395

4000 Düsseldorf, den 03.11.1983
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Wf/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6968 EP

"Verfahren zur Herstellung eines Wäschebehandlungsmittels"

5

In Gegenden mit besonders hartem Wasser führt die Unterdosierung von Waschmitteln bei der Textilwäsche oder der Einsatz ungeeigneter Waschmittel bekanntlich zu Kalkablagerungen, sowohl auf Textilien als auch in den verwendeten Waschmaschinen. Die gewaschenen Textilien werden unter diesen Umständen nach kurzer Zeit grau bis fleckig und fühlen sich unangenehm hart an. Um diesen Nachteilen zu begegnen und die verhärteten Textilien wieder zu entkrusten (entkalken), behandelt man die Textilien nach der Wäsche in einem Nachspülgang, beispielsweise mit Harnstoffaddukten der Salpetersäure oder der Phosphorsäure, mit Amidosulfonsäure oder anderen Säuren. Hierdurch können jedoch recht starke Korrosionserscheinungen an Messing- oder Kupferteilen von Waschmaschinen auftreten.

20

In der deutschen Offenlegungsschrift 14 94 847 hat man bereits vorgeschlagen, pulverförmige lagerbeständige Entkalkungsmittel auf Basis eines Adduktes aus Harnstoff und Phosphorsäure dadurch zu verbessern, daß man ihnen

...

3 bis 60 Gew.-% Maleinsäureanhydrid zufügt. Hierdurch soll ein schnelleres und vollständigeres Auflösen der üblicherweise aus Kalk und Rost bestehenden Verkrustungen erfolgen. Diesen Mitteln konnten zur Verbesserung des

5 Netzvermögens auch noch 0,1 bis 3 Gew.-% an kationischen, anionischen oder nichtionischen Tensiden zugesetzt werden. Auch die Beifügung von Korrosionsinhibitoren ist empfohlen worden, obgleich die Mittel selbst im Gegensatz zu bekannten sauren Entkalkungsmitteln eine nur sehr ge-

10 ringe Korrosionsneigung aufweisen und faserschonend wirken sollen. Nach einem Beispiel wurden 2 % Kokosfettalkoholsulfat in einer Mischung aus 40 Gew.-% Phosphorsäure (100%ig) und 8 Gew.-% Wasser gelöst und hierzu 10 Gew.-% pulverförmiges Maleinsäureanhydrid hinzugefügt.

15 Danach erfolgte die Zugabe von 27 Gew.-% Harnstoff. Nach dem Abkühlen und Erstarren des Gemisches wurden zur Verbesserung der Pulvereigenschaften noch 11 Gew.-% wasserfreies Natriumsulfat und 2 Gew.-% feinteilige Kieselsäure zugefügt.

20

Es hat sich gezeigt, daß die großtechnische Herstellung dieser wirkungsvollen Entkalkungsmittel zu aufwendig und damit zu kostenintensiv war und nur in nach modernsten Gesichtspunkten eingerichteten Fabrikationsstätten durch-

25 geführt werden konnte, die aber in dem erforderlichen Umfang gar nicht vorhanden sind. Außerdem wurden von den Verbrauchern wegen der leichteren Dosierbarkeit flüssige Entkalkungsmittel verlangt.

30 Es lag daher nahe, den Unzuträglichkeiten des Standes der Technik dadurch zu begegnen, daß man die nach der

...

deutschen Offenlegungsschrift 14 94 847 bekannten Bestandteile unter Weglassung der für flüssige Produkte nicht erforderlichen Adsorptionsmittel wie Natriumsulfat und feinteilige Kieselsäure in wäßriger Lösung herstellte
5 und anbot. Dieser Versuch führte jedoch bei sonst unveränderter Konzentration der Bestandteile zu einer wäßrigen Lösung mit einem kristallinen Bodensatz. Eine Verringerung des Phosphorsäuregehaltes unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen der übrigen Bestandteile auf 40
10 Gew.-% ergab zwar eine klare, jedoch in zwei Phasen getrennte Lösung, die bei weiterer Reduzierung des Phosphorsäuregehaltes auf 38 Gew.-% auch noch trübe wurde.

Der Ersatz von Maleinsäureanhydrid durch reine Maleinsäure und des anionischen Tensids durch 2 bzw. 3 Gew.-%
15 eines mit 10 Mol Ethylenoxid umgesetzten Nonylphenols ergab zunächst klare Lösungen, die auch bei Raumtemperatur nach 2 Tagen noch stabil waren, die jedoch innerhalb von 24 Stunden in der Wechselklimazelle (minus 10 °C/plus
20 40 °C) fest und trübe wurden und sich nicht wieder verflüssigen ließen.

Es zeigte sich also, daß sich die Lehren des Standes der Technik, die sich auf ein homogenes pulverförmiges Produkt bezogen, nicht ohne weiteres auf die gewünschten
25 Flüssigprodukte übertragen ließen. Die Lösung der Aufgabe erfolgte durch neuen Aufbau der Kompositionen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren
30 zur Herstellung eines homogenen, flüssigen Wäschebehandlungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Maleinsäure in warmem Wasser löst, Phosphorsäure hinzufügt, in diese Lösung Harnstoff einrührt und anschließend unter weiterem Rühren nichtionische Tenside hinzufügt.

...

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines klaren, homogenen, flüssigen Wäschebehandlungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Maleinsäure in 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% auf 40 bis 60 °C erwärmtem Wasser löst, 20 bis 45, vorzugsweise 25 bis 38 Gew.-% Phosphorsäure (100%ig) hinzufügt, in diese Lösung 10 bis 25, vorzugsweise 15 bis 23 Gew.-% Harnstoff einrührt und anschließend 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, vorzugsweise eines Gemisches mehrerer nichtionischer Tenside hinzufügt.

Man hätte annehmen können, daß man zur Herstellung flüssiger Mittel keinen Zusatz von Harnstoff brauchen würde, weil dieser nach dem Stand der Technik durch Adduktbildung zum Verfestigen der Phosphorsäure diene. Es hat sich aber gezeigt, daß Harnstoff wesentlich zur Homogenität der flüssigen Mittel beiträgt und in diesen gegenüber Messing und Kupfer eine Korrosionsinhibierung bewirkt.

Gegebenenfalls kann man den erfindungsgemäßen Mitteln auch noch 0,5 bis 5, vorzugsweise 1,0 bis 4,5 Gew.-% eines weiteren, wasserfreien Korrosionsinhibitors, beispielsweise Alkylmonophosphonsäure mit 6 bis 10, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen im Molekül zusetzen.

Zur leichteren Einarbeitung dieser Korrosionsinhibitoren empfiehlt es sich, nach einem in der deutschen Offenlegungsschrift 28 41 641 vorgeschlagenen Verfahren vorzugehen und die Alkylmonophosphonsäuren zunächst mit einem Teil der nichtionischen Tenside zu mischen und dieses

Gemisch dann im Anschluß an die Zugabe von Harnstoff in die Lösung einzuarbeiten. Anschließend kann dann unter Rühren die restliche Tensidmenge hinzugegeben werden.

- 5 Als nichtionische Tenside kommen sowohl Alkylphenole mit 8 bis 18, vorzugsweise 9 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest als auch Alkanole bzw. Alkenole mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, die 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurden,
10 und deren Gemische in Betracht.

Es kann zweckmäßig sein, dem Mittel noch Lösungsmittel in Form von niedermolekularen aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol und/oder ge-
15 gebenenfalls auch Lösungsvermittler wie niedermolekulare Alkylbenzolsulfonate zuzusetzen. Deren Mengen können bei 0,5 bis 5 Gew.-% liegen.

20

25

30

...

B E I S P I E L E

Die einzelnen Bestandteile der nach dem beanspruchten Verfahren hergestellten Mittel werden in der angegebenen Weise zueinandergefügt, wobei die Phosphorsäure als handelsübliche konzentrierte 85 %ige Säure verwendet wurde.

Alle verfahrensgemäß hergestellten Mittel waren dünnflüssig, klar und homogen, auch nach 24 stündigem Aufenthalt in der Wechselklimazelle bei minus 10 °C bis plus 40 °C.

10

Beispiel 1

50,0 g reine Maleinsäure wurden in 200 g 50 °C warmem entmineralisiertem Wasser gelöst. Dann wurden 165 g 85%ige Phosphorsäure hinzugefügt, in diese Lösung 62,5 g Harnstoff eingerührt und anschließend unter weiterem Rühren 17,5 g eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol und 5,0 g eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol hinzugefügt.

...

Beispiel 2

Hier wurden bei 40 °C 367,5 g Wasser, 69,0 g Maleinsäure, 323,0 g 85%ige Phosphorsäure und 166,0 g Harnstoff in der
5 in Beispiel 1 angegebenen Weise zusammengerührt und dann unter weiterem Rühren ein Gemisch aus 15,0 g Octanphosphonsäure, 22,0 g der nichtionischen Tenside A und B und 7,5 g Isopropylalkohol zugegeben. Schließlich wurden noch 30,0 g des nichtionischen Tensids C hinzugegeben. Als
10 nichtionische Tenside wurden eingesetzt: Tensid A = 13,0 g eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und Cetylalkohol; Tensid B = 9,0 g eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol; Tensid C = 30,0 g eines Adduktes von 10 Mol
15 Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol.

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 50 °C ein Mittel fol-
20 gender Zusammensetzung hergestellt:

- 9,0 Gew.-% Maleinsäure, rein,
- 37,4 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
- 22,7 Gew.-% Harnstoff,
- 25 1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
- 1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und Cetylalkohol,
- 0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1
30 Mol Nonylphenol,
- 0,9 Gew.-% Methanol,
- 2,5 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol,
- 23,8 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

...

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 60 °C ein Mittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 5
- 9,0 Gew.-% Maleinsäure, rein,
 - 37,4 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
 - 22,7 Gew.-% Harnstoff,
 - 1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
 - 10 1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und Cetylalkohol,
 - 0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol,
 - 15 0,9 Gew.-% Butanol,
 - 3,5 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol,
 - 22,8 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

20

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 50 °C ein Mittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 25
- 8,7 Gew.-% Maleinsäure, rein,
 - 33,9 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
 - 22,0 Gew.-% Harnstoff,
 - 1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
 - 30 1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und Cetylalkohol,
 - 0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol,

...

0,9 Gew.-% Isopropanol,
2,0 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1
Mol Nonylphenol,
24,3 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

5

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 50 °C ein Mittel
10 folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 Gew.-% Maleinsäure, rein,
32,3 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
16,6 Gew.-% Harnstoff,
15 1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten
Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und
Cetylalkohol,
0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
20 Nonylphenol,
0,9 Gew.-% Isopropanol,
1,0 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an
1 Mol Nonylphenol,
38,5 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

25

Beispiel 7

Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 50 °C ein Mittel
30 folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 Gew.-% Maleinsäure, rein,
32,3 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
16,6 Gew.-% Harnstoff,

...

- 1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten
Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und
Cetylalkohol,
5 0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
Nonylphenol,
0,9 Gew.-% Isopropanol,
2,0 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an
1 Mol Nonylphenol,
10 37,5 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

Beispiel 8

- 15 Entsprechend Beispiel 2 wurde bei 50 °C ein Mittel fol-
gender Zusammensetzung hergestellt:

- 7,0 Gew.-% Maleinsäure, rein,
32,3 Gew.-% Phosphorsäure (als 100%ig berechnet),
20 16,6 Gew.-% Harnstoff,
1,5 Gew.-% Octanphosphonsäure,
1,3 Gew.-% eines mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetzten
Gemisches aus gleichen Teilen Oleyl- und
Cetylalkohol,
25 0,9 Gew.-% eines Adduktes von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
Nonylphenol,
0,9 Gew.-% Isopropanol,
3,0 Gew.-% eines Adduktes von 10 Mol Ethylenoxid an 1
Mol Nonylphenol,
30 36,5 Gew.-% entmineralisiertes Wasser.

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines homogenen, flüssigen
Wäschebehandlungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß
5 man Maleinsäure in warmem Wasser löst, Phosphorsäure
hinzufügt, in diese Lösung Harnstoff einrührt und an-
schließend unter weiterem Rühren nichtionische Tenside
zufügt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man 5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gewichtsteile
Maleinsäure in 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 45 Ge-
wichtsteile auf 40 bis 60 °C erwärmtem Wasser löst, 20
bis 45, vorzugsweise 25 bis 38 Gewichtsteile Phosphor-
15 säure (100%ig) hinzufügt, in diese Lösung 10 bis 25,
vorzugsweise 15 bis 23 Gewichtsteile Harnstoff und
anschließend 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 8 Ge-
wichtsteile eines nichtionischen Tensids, vorzugsweise
eines Gemisches mehrerer nichtionischer Tenside zu-
20 fügt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man noch 0,5 bis 5, vorzugsweise 1,0 bis
4,5 Gewichtsteile eines Korrosionsinhibitors zusetzt.
25
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Korrosionsinhibitor eine Alkylmonophosphonsäu-
re mit 6 bis 10, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffato-
men im Molekül zusetzt.
30
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man den Korrosionsinhibitor zunächst in einen
Teil der nichtionischen Tenside mischt und dieses Ge-
misch im Anschluß an die Zugabe von Harnstoff in die
Lösung einarbeitet.