



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 192 153 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
15.06.88

51 Int. Cl.⁴ : **C 11 D 3/37**

21 Anmeldenummer : **86101659.0**

22 Anmeldetag : **10.02.86**

54 **Zusätze für Wasch- und Reinigungsmittel.**

30 Priorität : **13.02.85 DE 3504896**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
27.08.86 Patentblatt 86/35

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **15.06.88 Patentblatt 88/24**

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

56 Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 075 820
DE-A- 3 233 775
DE-A- 3 426 368

73 Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder : **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer (DE)
Erfinder : **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder : **Trieselt, Wolfgang, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Hettche, Albert, Dr.**
Kleiststrasse 12
D-6717 Hessheim (DE)
Erfinder : **Schneider, Rolf, Dr.**
Feldbergstrasse 21
D-6800 Mannheim (DE)
Erfinder : **Raubenheimer, Hans-Jürgen**
Benzstrasse 6
D-6834 Ketsch (DE)

EP 0 192 153 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft pulver- und/oder granulatförmige Zusätze für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen.

Polymere Polycarbonsäuren und deren Salze sind gebräuchliche Zusätze für Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, die die Primärwaschwirkung sowie die Inkrustations- und Vergrauungsinhibitorwirkung in hervorragender Weise verbessern. Bei der Herstellung der Waschmittelformulierungen für den Verbrauch werden die Polymercarbonsäuren oder ihre Salze in der Regel in Form von wäßrigen Lösungen den Waschmittelslurries zugesetzt und anschließend wird getrocknet. Nachteilig dabei ist, daß dieser Zusatz die Viskosität der Slurries erhöht und im ungünstigsten Fall Ausfällungen auftreten können.

Es ist daher von Vorteil, die Polymercarbonsäuren oder ihre Salze in fester Form herzustellen und das erhaltene Festprodukt als Pulver oder Granulat den pulver- oder granulatförmig vorliegenden Waschmitteln nachträglich beizumischen. Die festen Polymercarbonsäuren weisen insbesondere in Form der Salze jedoch als Nachteil eine hohe Hygroskopizität und ein niedriges Schüttgewicht auf.

Aufgabe dieser Erfindung ist es, diese Nachteile weitgehend zu reduzieren, um eine bessere technische Verarbeitung von Polymercarbonsäuren und ihrer Salze in Pulverform zu ermöglichen, d. h. die Hygroskopizität zu verringern und das Schüttgewicht zu erhöhen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in der überraschenden Feststellung, daß in der Mischung mit Nitrilotriessigsäure oder ihrer Natrium-, bzw. Kaliumsalze die geschilderten Nachteile überwunden werden können.

Gegenstand der Erfindung sind pulver- und/oder granulatförmige Zusätze für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel, bei denen die Zusätze aus

a) 80 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats bestehend aus 40 bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure und/oder aus 10 bis 45 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, 10 bis 45 Gew.-% Maleinsäure und 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe, gegebenenfalls in der Form eines wasserlöslichen Salzes

b) 20 bis 80 Gew.-% Nitrilotriessigsäure oder ihres Mono-, Di- oder Trinatrium- oder -kaliumsalzes und

c) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer für Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen üblicher Zusatzstoffe

bestehen, wobei die pulverförmigen Zusätze Teilchengrößen mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 500 µm und die granulatförmigen Zusätze mittlere Korngrößen von 0,2 bis 10 mm aufweisen; und die Verwendung dieser pulver- oder granulatförmigen Mischung als Zusatz für pulver- oder granulatförmige Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen.

Unter pulverförmig soll ein feinteiliges Pulver bis hin zu einer körnigen oder granulatförmigen Masse verstanden werden, sowohl bei dem erfindungsgemäßen Zusatz als auch bei den Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Zusätze lassen sich charakterisieren durch Teilchengrößen mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 500 µm, vorzugsweise 50 bis 300 µm, mit einem hohen Anteil in der Verteilung an Größen von 100 bis 300 µm. Die Granulate weisen mittlere Korngrößen von 0,2 bis 10 mm, vorzugsweise von 0,3 bis 5 mm und besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 mm auf. Die Teilchengrößen hängen insbesondere von der Art des Trocknungsverfahrens ab, wobei Sprühtrocknung und Wirbelbettrocknung insbesondere in Form der Sprühgranulierung bevorzugt sind.

Die angegebenen (Meth)Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate enthalten in ihrer bevorzugten Ausführungsform, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, 45 bis 85 % (Meth)Acrylsäure und 55 bis 15 % Maleinsäure als Monomereinheiten. Unter (Meth)Acrylsäure ist Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen der beiden Säuren zu verstehen.

Die bevorzugten Copolymerisate mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, 10 bis 40 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, 10 bis 40 Gew.-% Maleinsäure und 20 bis 50 Gew.-% mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe. Die Hydroxyalkylestergruppen der Hydroxyalkyl(meth)acrylate leiten sich beispielsweise von Alkandiolen, wie Ethandiol-1,2, Propandiol-1,3 und -1,2 sowie deren technische Gemische, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5 oder Hexandiol-1,6 ab. Im einzelnen seien beispielsweise erwähnt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonomethacrylat, Neopentylglykolmonoacrylat, 1,5-Pentandiolmonoacrylat und 1,6-Hexandiolmonoacrylat. Die bevorzugten Hydroxyalkylester sind Hydroxyethylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und die Hydroxypropylacrylate. Die besonders bevorzugten Hydroxyalkylester sind die Hydroxypropylacrylate, wobei von besonderer technischer Bedeutung die Isomerengemische aus 2-Hydroxy-1-propylacrylat und 1-Hydroxy-2-propylacrylat sind, die durch Umsetzung von Acrylsäure mit Propylenoxid hergestellt werden.

Mischungen der genannten Copolymerisate aus (Meth)Acrylsäure-Maleinsäure und Copolymerisaten aus (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten können mit Vorteil verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Copolymerisate in Form der wasserlöslichen Alkalimetallsalze, wie der Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere der Natriumsalze, verwendet. Sie können aber auch in Form der

wasserlöslichen Ammoniumsalze oder organischer Aminsäuren, wie insbesondere der Salze von Trialkylaminen mit Alkylresten von 1 bis 4 C-Atomen oder der Salze von Mono-, Di- und Trialkanolaminen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkanolrest, verwendet werden. Gegebenenfalls sind auch Mischungen der genannten Aminsäuren geeignet. Im einzelnen seien beispielsweise genannt: Mono-, Di- und Trihydroxyethylamin. Es kann zweckmäßig sein, verschiedene Salze, wie Natrium- und Kaliumsalze oder Natrium- und Alkanolaminsäuren zusammen zu verwenden.

Bei den wasserlöslichen Salzen handelt es sich zweckmäßigerweise um teilweise bis vollständig neutralisierte Salze. Für die praktische Verwendung werden in der Regel 50 bis 100 % der Carboxylgruppen neutralisiert.

Die (Meth)Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate sind bekannt und nach an sich bekannten Herstellungsverfahren, z. B. gemäß der EP-A-75 820 oder den DE-A-3 233 777, 3 233 778, 3 233 775 und 3 233 776, erhältlich. Die Copolymerisate mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten können beispielsweise nach der EP-A-168 547, 22.01.86 veröffentlicht, erhalten werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate weisen K-Werte von 8 bis 150, bevorzugt 10 bis 100, auf, gemessen in mit Natronlauge auf pH-Wert 7 eingestellter 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25 °C nach Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 ff (1932). Für diese polymeren Polycarbonsäuren ist der K-Wert eine zweckmäßige Charakterisierung.

Die bevorzugten Mischungsverhältnisse für die erfindungsgemäßen Zusätze sind 30 bis 70 und ganz besonders bevorzugt 60 bis 40 Gew.-% a) und 70 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% b). Dabei hat sich in der Technik ein Mischungsverhältnis von etwa 1 : 1 als besonders geeignet erwiesen.

Unter den Stoffen c), üblicherweise für Wasch- und Reinigungsmittel nicht oberflächenaktive Zusatzstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Gemisch nicht unbedingt enthalten zu sein brauchen, sind allgemein Wasch- und Reinigungsmittelzusätze, wie beispielsweise Natriumsulfat, Natriumtripolyphosphat, lösliche und unlösliche Natriumsilikate, Magnesiumsulfat, Soda, organische Phosphonate, Natriumaluminiumsilikate vom Typ Zeolith A und Mischungen der genannten Stoffe zu verstehen.

Der erfindungsgemäße Zusatz wird zweckmäßig hergestellt, indem man die wäßrige Lösung der Polycarbonsäure oder eines wasserlöslichen Salzes mit der wäßrigen Lösung von Nitrilotriessigsäure oder eines ihrer Natriumsalze und gegebenenfalls der wäßrigen Lösung oder Suspension eines oder mehrerer Stoffe c) mischt und anschließend trocknet. Selbstverständlich können die einzelnen Stoffe auch getrennt in fester Phase der wäßrigen Lösung zugegeben werden. Diese Lösungen weisen einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise einen pH-Wert von 5 bis 10, vorzugsweise von 7 bis 9 auf.

Die Trocknung erfolgt nach den üblichen Methoden in den bekannten Trocknungsvorrichtungen bei Temperaturen von 70 bis 200 °C und bevorzugt bei 80 bis 180 °C. Geeignete Trocknungsverfahren sind beispielsweise Bandtrocknung, Walzentrocknung, Gefriertrocknung, Sprühtrocknung oder Wirbelbett-trocknung. Zur Herstellung eines feinen Pulvers ist die Sprühtrocknung und zur Herstellung von Granulaten die Wirbelbetttrocknung und in einer besonderen Ausführungsform die Sprühgranulierung besonders geeignet.

Die Teilchengrößen lassen sich im Rahmen des angewandten Trocknungsverfahrens variieren, da die entstehenden, Teilchengrößen weniger von ihrer Zusammensetzung als von der Art des Trocknungsprozesses abhängen. Bei der Sprühgranulierung wird zweckmäßigerweise ein erfindungsgemäßes sprühtrocknetes Pulver mit mittleren Teilchengrößen von 50 bis 500 µm vorgelegt und darauf in einem Wirbelbett durch Aufsprühen weiterer Lösung die Teilchen vergrößert.

Die erfindungsgemäßen Zusätze für Wasch- und Reinigungsmittel haben den Vorteil, daß sie sich außerordentlich gut handhaben lassen, wenig hygroskopische Pulver oder Granulate mit hohem Schüttgewicht darstellen und direkt den pulverförmigen Waschmitteln zugesetzt werden können.

Die zur Verminderung der Hygroskopizität und zur Erhöhung des Schüttgewichts eingesetzte Nitrilotriessigsäure oder ihre Natrium-, bzw. Kaliumsalze sind ein für Waschmittel bekanntes Sequestrier-mittel, das in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln Eingang gefunden hat und somit keinen Ballaststoff darstellt, der unnötige Belastungen hervorruft.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Angegebene Teile sind Gewichtsteile. Die K-Werte werden wie oben angegeben, nach H. Fikentscher bestimmt. Bei der Hygroskopizität wird von einer Probe von ca. 2 g in einem Wägegglas von ca. 5 mm Durchmesser die Wasseraufnahme des vorgetrockneten Pulvers nach 24-stündiger Lagerung bei 68 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C bestimmt. Die Korngrößen werden durch Trockensiebung des jeweiligen Pulvers mit Hilfe einer elektromagnetischen Siebmaschine (Analysette 3 der Firma Fritsch) bestimmt.

Beispiel 1

Eine 45 %ige Lösung eines zu 50 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisats aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 50 wird mit einer 38 %igen Lösung von Nitrilotriessigsäuretrinitratnatriumsalz (NTA) gemischt und in einem Sprühtrockner mit einer 2-Stoffdüse bei 150 °C Luft Eintrittstemperatur und bei 90 °C Luft Austrittstemperatur getrocknet. Die Mengenverhältnisse, das Schüttgewicht und die Wasseraufnahme zeigt die nachfolgende Tabelle.

| | Copolymerisat- lösung [Teile] | NTA-Lösung [Teile] | pH-Wert der Mischung | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|----|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 5 | 167 | 66 | 7,2 | 0,375 | 8,7 |
| | 100 | 59 | 7,5 | 0,400 | 7,9 |
| | 100 | 112 | 7,9 | 0,596 | 5,6 |
| 10 | 100 | 355 | 9,0 | 0,612 | 7,8 |
| | Vergleich | | | | |
| | 100 | - | 6,0 | 0,260 | 14,8 |
| | - | 100 | 11,4 | 0,480 | 6,9 |
| 15 | | | | | |

Die Korngrößen der Pulver liegen zwischen 50 und 500 µm, 70 % davon in einem Bereich von 100 bis 200 µm.

20 Beispiel 2

Eine 50 %ige Lösung eines zu 50 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymeren aus 65 Gew.-% Acrylsäure und 35 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 24 wird mit 38 %iger NTA-Lösung gemischt und gemäß Beispiel 1 getrocknet und geprüft.

| | Copolymerisat- lösung [Teile] | NTA-Lösung [Teile] | pH-Wert der Mischung | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|----|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 25 | | | | | |
| 30 | 100 | 132 | 7,5 | 0,550 | 7,0 |
| | Vergleich | | | | |
| | 100 | - | 5,9 | 0,437 | 10,5 |
| 35 | | | | | |

Die Korngrößen des Pulvers sind vergleichbar mit Beispiel 1.

40 Beispiel 3

Eine 38 %ige Lösung eines zu 65 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymeren aus 50 Gew.-% Acrylsäure und 50 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 42 wird mit 38 %iger NTA-Lösung gemischt und wie in Beispiel 1 getrocknet und geprüft.

| | Copolymerisat- lösung [Teile] | NTA-Lösung [Teile] | pH-Wert der Mischung | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|----|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 45 | | | | | |
| 50 | 100 | 100 | 7,5 | 0,550 | 6,1 |
| | Vergleich | | | | |
| | 100 | - | 6,7 | 0,339 | 9,9 |
| 55 | | | | | |

Die Korngrößen des Pulvers sind vergleichbar mit Beispiel 1.

60 Beispiel 4

100 Teile einer 40 %igen Lösung eines zu 60 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymeren aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 60, 132 Teile einer 38 %igen NTA-Lösung und 20 Teile einer 50 %igen Natriumsulfatlösung werden gemischt und getrocknet, wobei die Mischung in einem Sprühturm bei 150 °C Luft Eintrittstemperatur und 90 °C Luft Austrittstemperatur mit einer Zentrifugalzerstäuberscheibe bei 12 000 Upm zerstäubt wurde, und geprüft.

65 Schüttgewicht : 0,690 [g/ml]

H₂O-Aufnahme : 7,4 %.

Die Korngrößen des Pulvers liegen zwischen 25 bis 300 µm, wobei der Hauptanteil von ca. 80 % bei 70 bis 110 µm liegt.

5

Beispiel 5

Eine 40 %ige Lösung eines zu 90 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisates aus 30 Gew.-% Methacrylsäure, 45 Gew.-% Acrylsäure und 25 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 98 wird mit einer 40 %igen Lösung eines Nitrilotriessigsäuredinatriumsalzes gemischt. Die Hälfte der Mischung wird in einem Sprühtrockner gemäß Beispiel 1 getrocknet, in ein Wirbelbett eingebracht und bei einer Gastemperatur von ca. 140 °C der Rest der Mischung aufgesprüht. Diese Sprühgranulierung führt zu einem Granulat von etwa 0,5 bis 5 mm Durchmesser. Die Prüfergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle :

| 15 | Copolymerisat- lösung [Teile] | Nitrilotri- essigsäure- dinatrium- salzlösung [Teile] | pH-Wert der Mischung | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|----|----------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 20 | 80 | 120 | 7,4 | 0,530 | 5,6 |
| | 100 | 100 | 7,6 | 0,540 | 5,7 |
| | 120 | 80 | 7,8 | 0,540 | 6,9 |
| 25 | Vergleich | | | | |
| | 100 | 0 | 8,0 | 0,435 | 12,7 |
| | 0 | 100 | 7,0 | 0,450 | 7,1 |

30

Beispiel 6

Eine 38 %ige Lösung eines zu 70 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisates aus 40 % Acrylsäure, 40 Gew.-% Maleinsäure und 20 Gew.-% Hydroxypropylacrylat (techn. Isomerengemisch aus ca. 67 Gew.-% 2-Hydroxy-1-propylacrylat und ca. 33 Gew.-% 1-Hydroxy-2-propylacrylat) vom K-Wert 42 wird mit einer 38 %igen NTA-Lösung gemischt und gemäß Beispiel 1, jedoch mit einer Einstoffdüse, getrocknet und geprüft.

| 40 | Copolymerisat- lösung [Teile] | NTA-Lösung [Teile] | pH-Wert der Mischung | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|----|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| | 160 | 40 | 7,0 | 0,580 | 4,3 |
| | 120 | 80 | 7,2 | 0,600 | 4,1 |
| 45 | 100 | 100 | 7,4 | 0,610 | 3,9 |
| | 80 | 120 | 7,7 | 0,620 | 5,1 |
| | 40 | 160 | 7,8 | 0,590 | 6,4 |
| 50 | Vergleich | | | | |
| | 100 | 0 | 6,8 | 0,390 | 11,0 |

Die Korngrößen der Pulver liegen bei 50 bis 500 µm, ca. 70 % davon im Bereich von 200 bis 350 µm.

55

Beispiele 7 bis 12

100 Teile einer 38 %igen Lösung eines zu 90 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymeren gemäß der folgenden Tabelle werden mit 100 Teilen einer 38 %igen NTA-Lösung gemischt und gemäß Beispiel 1 getrocknet und geprüft.

60

(Siehe Tabelle Seite 6 f.)

65

Tabelle Beispiele 7 bis 12

| Beisp. Nr. | Copolymerisat Zusammensetzung [Gew.-%] | K-Wert | Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] | Vergleich des Copolymerisates ohne NFA Schüttgewicht [g/ml] | H ₂ O-Aufnahme [%] |
|------------|--|--------|-------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| 7 | 30 AS/30 MS/40 HPA | 42 | 0,610 | 6,5 | 0,380 | 13,1 |
| 8 | 25 AS/25 MS/50 HPA | 21 | 0,630 | 4,6 | 0,410 | 11,9 |
| 9 | 30 AS/40 MS/30 HEA | 62 | 0,590 | 5,9 | 0,375 | 12,9 |
| 10 | 20 MAS/20 AS/40 MS/20 HEA | 56 | 0,470 | 4,7 | 0,290 | 10,8 |
| 11 | 25 MAS/25 MS/50 HPA | 76 | 0,610 | 4,9 | 0,400 | 11,2 |
| 12 | 40 AS/20 MAS/20 HPA/20 HEMA | 39 | 0,625 | 4,3 | 0,390 | 8,6 |
| AS: | Acrylsäure | | | | | |
| MAS: | Methacrylsäure | | | | | |
| MS: | Maleinsäure | | | | | |
| HPA: | Hydroxipropylacrylat (Gemisch aus 67% 2-Hydroxi-1-propylacrylat und 33% 1-Hydroxi-2-propylacrylat) | | | | | |
| HEA: | Hydroxiethylacrylat | | | | | |
| HEMA: | Hydroxiethylmethacrylat | | | | | |

Die Korngrößen der Pulver sind vergleichbar mit Beispiel 1.

Beispiel 13

50 Teile einer 38 %igen wäßrigen Lösung eines zu 70 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisats aus 40 Gew.-% Acrylsäure, 40 Gew.-% Maleinsäure und 20 Gew.-% Hydroxypropylacrylat (techn. Isomergemisch aus ca. 67 Gew.-% 2-Hydroxi-1-propylacrylat und ca. 33 Gew.-% 1-Hydroxi-2-propylacrylat) vom K-Wert 42, 50 Teile einer 38 %igen wäßrigen Lösung eines zu 65 Gew.-% mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisats aus 50 Gew.-% Acrylsäure und 50 Gew.-% Maleinsäure vom K-Wert 42 wird mit 100 Teilen einer 38 %igen Lösung eines Nitrilotriessigsäuredinatriumsalzes gemischt, wobei sich ein pH-Wert der Lösung von 7,4 ergibt, und gemäß Beispiel 1 getrocknet und geprüft.

Schüttgewicht : 0,660 [g/ml]

H₂O-Aufnahme : 5,1 %

Vergleich :

Trockenprodukt aus beiden Copolymerisatlösungen im gleichen Verhältnis.

Schüttgewicht : 0,385 [g/ml]

H₂O-Aufnahme : 9,9 %.

Die Korngrößen der Pulver sind vergleichbar mit Beispiel 1.

20 Patentansprüche

1. Pulver- und/oder granulatformige Zusätze für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusätze aus

a) 80 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats bestehend aus 40 bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure und/oder aus 10 bis 45 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, 10 bis 45 Gew.-% Maleinsäure und 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit 2 bis 6 C-Atomen in der Hydroxyalkylgruppe, gegebenenfalls in der Form eines wasserlöslichen Salzes,

b) 20 bis 80 Gew.-% Nitrilotriessigsäure oder ihres Mono-, Di- oder Trinatrium- oder -kaliumsalzes und

c) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer für Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen üblicher Zusatzstoffe

bestehen, wobei die pulverförmigen Zusätze Teilchengrößen mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 500 µm und die granulatformigen Zusätze mittlere Korngrößen von 0,2 bis 10 mm aufweisen.

2. Verwendung von pulver- und/oder granulatformiger Mischungen nach Anspruch 1 als Zusatz zu pulver- und/oder granulatformigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

3. Verfahren zur Herstellung von pulver- und/oder granulatformigen Zusätzen für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung oder Suspension der Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) mit einem Feststoffgehalt von 20- bis 70 Gew.-% in an sich üblicher Weise bei Temperaturen von 70 bis 200 °C trocknet.

Claims

1. A pulverulent and/or granular additive for pulverulent detergents and cleaning agents, which consists of

a) from 80 to 20 % by weight of one or more copolymers comprising from 40 to 90 % by weight of (meth)acrylic acid and from 60 to 10 % by weight of maleic acid and/or one or more copolymers comprising from 10 to 45 % by weight of (meth)acrylic acid, from 10 to 45 % by weight of maleic acid and from 10 to 60 % by weight of one or more hydroxyalkyl (meth)acrylates where hydroxyalkyl is of 2 to 6 carbon atoms, if appropriate in the form of a water-soluble salt,

b) from 20 to 80 % by weight of nitrilotriacetic acid or its mono-, di- or trisodium or mono-, di- or tripotassium salt, and

c) from 0 to 20 % by weight of one or more additives conventionally used for detergent and cleaning agent formulations,

the pulverulent additive having a mean particle diameter of from 10 to 500 m and the granular additive a mean particle size of from 0.2 to 10 mm.

2. Use of a pulverulent and/or granular mixture as claimed in claim 1 as an additive for pulverulent detergents and cleaning agents.

3. Process for the preparation of a pulverulent and/or granular additive for pulverulent detergents and cleaning agents as claimed in claim 1, wherein an aqueous solution or suspension of components (a), (b) and if desired (c) having a solids content of from 20 to 70 % by weight is dried in a conventional manner at from 70 to 200 °C.

65 Revendications

1. Additifs pulvérulents et/ou granulaires pour des produits ou détergents de lavage et de nettoyage pulvérulents, caractérisés en ce que ces additifs se composent

5 a) de 80 à 20 % en poids d'au moins un copolymère constitué de 40 à 90 % en poids d'acide (méth)acrylique et de 60 à 10 % en poids d'acide maléique et/ou de 10 à 45 % en poids d'acide (méth)acrylique, de 10 à 45 % en poids d'acide maléique et de 10 à 60 % en poids d'au moins un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle dont le radical hydroxyalkyle comporte de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement sous la forme d'un sel soluble dans l'eau,

10 b) de 20 à 80 % en poids d'acide nitrilotriacétique ou de son sel mono-, di- ou tri-sodique ou de son sel mono-, di- ou tri-potassique et

c) de 0 à 20 % en poids d'adjuvants usuels pour des préparations de produits ou détergents de lavage et de nettoyage,

où les additifs pulvérulents possèdent des calibres de particules d'un diamètre moyen de 10 à 500 μm et les additifs granulaires possèdent des calibres de grains moyens de 0,2 à 10 mm.

15 2. Utilisation de mélanges pulvérulents et/ou granulaires suivant la revendication 1, à titre d'additifs pour des produits ou détergents de lavage et de nettoyage pulvérulents et/ou granulaires.

3. Procédé de fabrication d'additifs pulvérulents et/ou granulaires pour des produits ou détergents de lavage et de nettoyage suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on sèche une suspension ou une solution aqueuse des composants (a), (b) et éventuellement (c), présentant une teneur en corps
20 solides de 20 à 70 % en poids, à des températures de 70 à 200 °C, de manière en soi connue.

25

30

35

40

45

50

55

60

65