

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 208 836
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86103870.1

51

Int. Cl.4: **C11D 3/37** , C11D 3/12

22

Anmeldetag: 21.03.86

30

Priorität: 20.06.85 DE 3522029

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.01.87 Patentblatt 87/04

84

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

71

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72

Erfinder: **Diehl, Manfred, Dr.**
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

54

Waschmittelcobuildermischung.

57 Die Waschmittelcobuildermischung enthält neben dem Alkalisalz einer Polycarbonsäure Fällungskieselsäure. Die Fällungskieselsäure kann hydrophob sein. Als Polycarbonsäuren können Polyacrylate bzw. Copolymere der Polyacrylate mit Maleinsäure verwendet werden.

EP 0 208 836 A2

Waschmittelcobuildermischung

Die Erfindung betrifft eine Waschmittelcobuildermischung, die neben dem Alkalisalz eines Acrylsäurepolymers hydrophile bzw. hydrophobe Fällungskieselsäure enthält.

Es ist bekannt, daß man die Rieselfähigkeit von pulverförmigem Polymethacrylharz durch den Zusatz von hydrophiler, auf pyrogenem Wege hergestellter Kieselsäure verbessern kann (US-PS 2 882 254).

Aus der EP-PS 25 551 sind Alkali- bzw. Ammoniumsalze von (Meth)acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate bekannt, die sowohl in flüssiger als auch in pulverförmiger Form im Handel sind. Diese Substanzen können als Cobuilder bzw. Inkrustierungsinhibitoren in Waschmitteln eingesetzt werden.

Nachteiligerweise weisen diese Substanzen eine starke Hygroskopizität auf, wodurch die Handhabung dieser Substanzen - vor allem das gleichmässige Vermischen mit anderen Waschmittelbestandteilen - stark erschwert wird.

Gegenstand der Erfindung ist eine Waschmittelcobuildermischung, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie neben dem Alkalisalz einer Polycarbonsäure, vorzugsweise dem Alkalisalz eines Acrylsäurepolymers, Fällungskieselsäure enthält.

Die Fällungskieselsäure kann, bezogen auf die gesamte Mischung, in einer Menge von 0,005 bis 5 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Waschmittelcobuildermischung enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Waschmittelcobuildermischung eine hydrophobe Fällungskieselsäure enthalten.

Als Alkalisalz eines Acrylsäurepolymers kann die Waschmittelcobuildermischung ein Copolymerisat enthalten, bei welchem Polyacrylsäure mit Maleinsäure modifiziert wurde.

Derartige Substanzen werden in der EP-PS 25 551 beschrieben.

So können derartige Copolymerisate 40 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure als Monomerbausteine enthalten. Geeignet sind auch deren Alkali-, vorzugsweise Natrium- und Ammoniumsalze.

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.

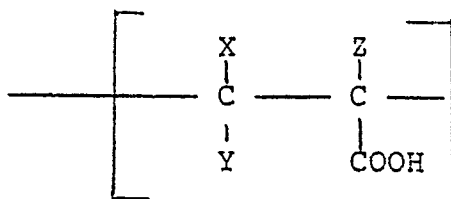
Die erhaltenen Copolymerisate in unverseiftem Zustand weisen bevorzugt K-Werte von 10 bis 40 auf, die gemäß Fikentscher, Cellulosechemie 13, Seite 58 in Methyläthylketon bei 25°C bestimmt werden.

Die Copolymerisate werden Waschmitteln - bezogen auf Trockensubstanz - in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, zugesetzt.

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

Weitere Alkalisalze von Polycarbonsäure, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, werden in der EP-OS 63017 beschrieben.

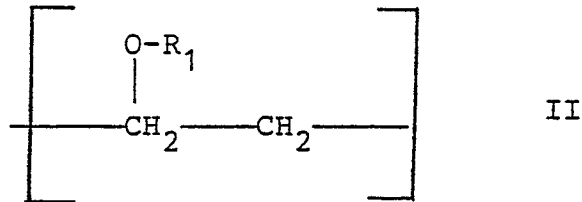
Die dort beschriebenen Polycarbonsäuren haben ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 2.000.000, vorzugsweise von 12.000 bis 1.500.000. Sie sind Copolymerisate, deren (a) Polycarbonsäureeinheiten die allgemeine Formel I



I

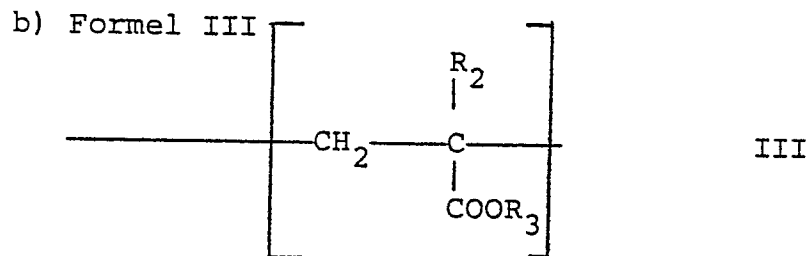
bei der X,Y und Z gleich Wasserstoff, Methyl-, Acryl-, Alkaryl-, Carboxyl-, Hydroxy-und/oder Carboxymethyl bedeuten können,

und (b) Monomereinheiten der allgemeine a) Formel II



bei der R₁ eine C₁ bis C₁₂-Alkylgruppe oder eine C₁ bis C₁₂ Acylgruppe, die eventuell mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

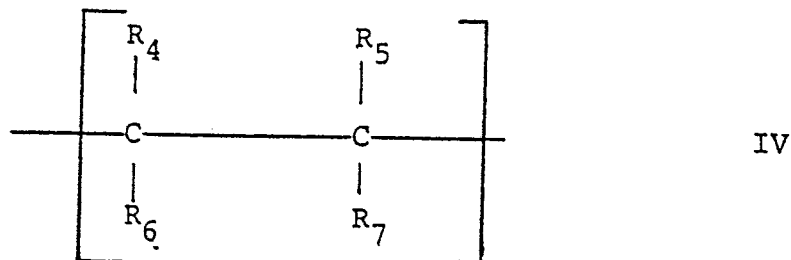
20



in der R₂ bedeutet H oder CH₃, R₃ bedeutet H oder eine C₁ bis C₁₀ Alkylgruppe wobei R₂ oder R₃ gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituiert sind,

35

c) Formel IV

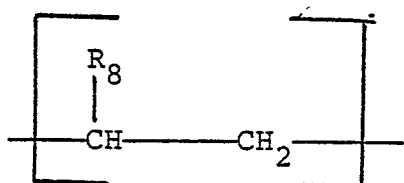


in der R₄ bis R₇ bedeutet H oder eine Alkylgruppe, wobei R₄ bis R₇ zusammen 1 bis 20 C-Atome aufweisen können und gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituiert sind.

50

55

(d) Formel V



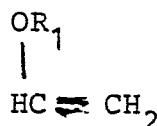
V

in der R_8 Benzyl oder Pyrrolidon bedeutet.

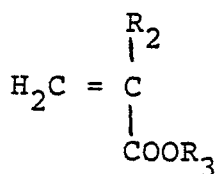
Diese Polycarbonsäuren können Copolymere von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Methylvinylether, Ethylvinylether oder Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 12.000 bis 1.500.000 sein.

Eine andere Gruppe von Alkalisalzen von Polycarbonsäuren, die in der erfindungsgemäßen Waschmittelcobuildermischung eingesetzt werden können, werden in der EP-OS 215 beschrieben.

Dieses Polymermaterial weist ein Molekulargewicht von 2.000 bis 2.000.000 auf und ist ein Copolymer aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und einer polymerisierbaren Verbindung bzw. Gemischen dieser polymerisierbaren Verbindung der Formel (i)

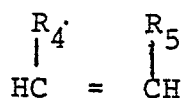


in der R_1 CH_3 oder C_2 bis C_{12} -Alkylgruppen bedeutet, der Formel ii)



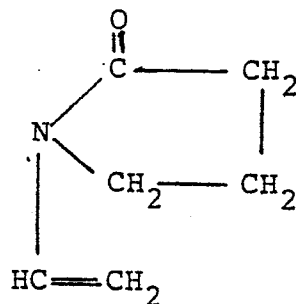
in der R_2 H oder CH_3 und R_3 H oder eine C_1 bis C_{10} -Alkylgruppe bedeuten,

der Formel iii)

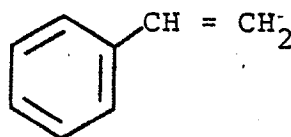


in der R_4 und R_5 H oder eine Alkylgruppe, wobei R_4 und R_5 zusammen 0 bis 10 C-Atome aufweisen, bedeuten,

der Formel iv)



der Formel v)



20

Ebenso können Alkalisalze von Polycarbonsäuren eingesetzt werden, die in der DE-AS 23 54 432 beschrieben werden. Gemäß DE-AS 23 54 432 kommen als geeignete Polyelektrolyte alle Polycarbonsäuren und deren vollständige oder partielle Salze mit einem Alkalimetall oder mit Ammoniak in Frage, sofern sie den oben genannten Anforderungen bezüglich des Gehaltes an Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen und des mittleren Polymerisationsgrades genügen. Beispiele sind

Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren,

Polymaleinsäuren, Polyitaconsäuren,

Polycitronconsäuren, Polyglutaconsäuren,

Polymesaconsäuren, Poly- α -hydroxyacrylsäuren,

Copolymerisate aus 50 bis 99 Grundmolprozent Maleinsäureeinheiten und 50 bis 1 Grundmolprozent Styrol-, Alkyl- (z.B. Äthylen- oder Propylen-) Vinylalkyläther (Alkyl = CH_3 bis C_6H_5), Vinylacetat-

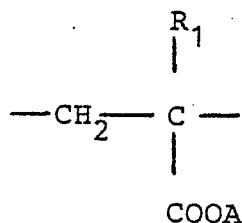
oder Vinylalkohol-Einheiten. Weitere geeignete Copolymerisate sind solche aus 50 bis 99 Molprozent Maleinsäure und 50 bis 1 Molprozent Kohlenmonoxid, Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Bevorzugt werden jedoch die in den deutschen Offenlegungsschriften 19 04 940, 19 04 941 und 19 42 558 beschriebenen Poly(aldehydcarboxylate) und/oder Poly(hydroxyaldehydcarboxylate) und/oder Poly(hydroxycarboxylate) verwendet, davon insbesondere diejenigen, die einen mittleren Polymerisationsgrad (Viskositätsmittel) zwischen 3 und 600, vorzugsweise zwischen 3 und 300, und einen Mindestcarboxylgehalt von 60 Grundmolprozent aufweisen.

Die Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden Polymeren erfolgt auf bekannte Weise.

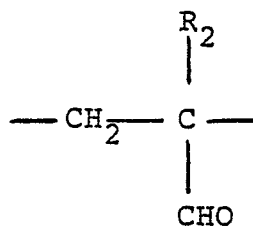
Die bevorzugten Carboxylate sind Polymere, die in der Hauptkette überwiegend C-C-Bindungen enthalten und ausschließlich aus

$Y + W/2$ Grundmolprozent Einheiten der allgemeinen Formel



(1)

$U + W$ Grundmolprozent Einheiten der allgemeinen Formel

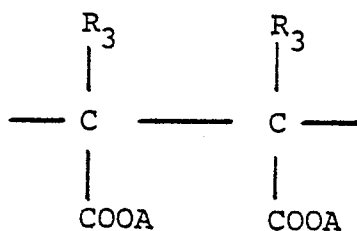


(II)

10

Z Grundmolprozent Einheiten der allgemeinen Formel

15

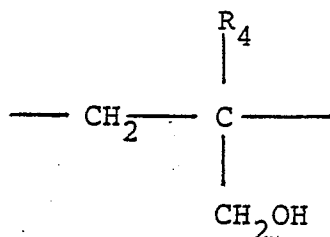


(III)

25

W/2 Grundmolprozent Einheiten der allgemeinen Formel

30



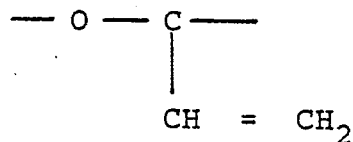
(IV)

und

40

V Grundmolprozent Einheiten der allgemeinen Formel

45



(V)

aufgebaut sind, wobei U gleich 12 bis 47, V gleich 0 bis 25, W gleich 0 bis U, Y gleich 100-(U+V+Z) und Z gleich 0 bis 20 ist; A für ein Alkalimetall-, Wasserstoff- oder Ammoniumion steht; R: Wasserstoff, Methyl, Hydroxymethyl, Äthyl Chlor oder Bron bedeuten; R₂ und R₄ gleich oder verschieden

55

sind und Wasserstoff oder Hydroxymethyl bedeuten; R₂ und R₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten, und wobei als Randbedingung erfüllt sein muß, daß für

W größer 0,3. U der Quotient aus Grundmolprozent Carboxyl-bzw. Carboxylatgruppen und Grundmolprozent Hydroxylgruppen zwischen 1 und 10 liegt.

Die erfindungsgemäße Waschmittelcobuildermischung kann durch einfaches Mischen der Komponenten hergestellt werden. Bei grösseren Ansätzen erweisen sich Lödige-oder Turbula-Mischer als vorteilhaft. Besonders geeignet erweist sich die Zugabe der Kieselsäure in den Sprühtrockner bei der Herstellung der pulverförmigen Alkalisalze der Polycarbonsäuren.

Die erfindungsgemäße Waschmittelcobuildermischung weist den überraschenden Vorteil auf, daß sie trotz der starken Hygroskopizität des Alkalisalzes des Acrylsäurepolymers ihre pulverförmige Erscheinungsvorm beibehält und eine ausserordentlich gute Rieselfähigkeit aufweist.

Beispiele

Die konfektionierten Pulver werden durch einfaches Mischen der Komponenten mit der Hand hergestellt. Bei größeren Ansätzen erweisen sich Lödige-oder Turbula-Mischer als geeignet.

Die Zusammensetzungen der Mischungen und die erzielte Rieselfähigkeit sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

		Degapas® 4101 N		Sokalan® CP 5	
		Schüttkegel	Glaskonusgefäße	Schüttkegel	Glaskonusgefäße
o. Zusatz		75 mm	6	28 mm	5
1	% Sipernat® 22	70	-	-	-
0,5	% Sipernat® 22 S	-	-	14	1
1	% Sipernat® 22 S	54	6	14	1
1,5	% Sipernat® 22 S	52	6	-	-
2	% Sipernat® 22 S	45	6	-	-
1	% Sipernat® 50 S	70	-	-	-
0,04	% Sipernat® D 17	43	-	14	1
0,12	% Sipernat® D 17	37	-	14	1
0,2	% Sipernat® D 17	32	3	14	1
0,4	% Sipernat® D 17	-	-	14	1
0,5	% Sipernat® D 17	11	3	-	-

45

Die Prüfung der Rieselfähigkeit erfolgt mit Glasauslaufgefäßen.

Zur Messgefäßreihe gehören 5 mit einer Silikonölemulsion hydrophobierte sanduhrähnliche Auslaufgefäße unterschiedlicher Auslaufweiten.

Die Bewertung erfolgt von den Noten 1 -sehr gutes Fließverhalten, Pulver fließt ohne zu stocken aus dem Meßgefäß Nr. 1 mit der kleinsten Auslauföffnung -bis Note 6 -ungenügend, Pulver fließt auch durch das Meßgefäß Nr. 5 mit der größten Auslauföffnung nicht mehr aus.

50

Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß man die Pulverprüfung zunächst mit Meßgefäß Nr. 5 beginnt und dann nacheinander die Auslaufgefäße mit den kleineren Öffnungen prüft. Angegeben wird das Meßgefäß, bei dem das Pulver gerade noch ohne zu stocken ausfließt.

55

Gefäß-Nr. Bewertungs- ziffer	Auslaufweite Ø mm	Beurteilung bei noch glattem Durchlauf des Pulvers
1	2,5	sehr gut (selten bei Pülver anzu- treffen)
2	5	gut
3	8	im ganzen gut
4	12	eben ausreichend
5	18	mangelhaft
6		ungenügend (läuft nicht durch Nr. 5)

Die Höhe aller "Sanduhren" beträgt bei 42 mm Innendurchmesser 90 mm.

Diese Methode ist beschrieben in Seifen-Öl-Fett-Wachse 94, 12 (1968).

Depagas® 4104 N und Sokalan® CP 5 lassen sich mit geringen Mengen hydrophober Kieselsäure in fließfähige Pulver überführen. Bei den geringen Mengen hydrophober Kieselsäure bleibt eine gute Redispergierbarkeit gewährleistet. Ein Hydrophobierungseffekt ist kaum festzustellen.

Die hergestellten Pulver neigen auch nach 1 Woche nicht zum Verbacken.

Nach 8-tägigem Stehen in einem Uhrglas an feuchter Luft traten bei der Blindprobe mit Depagas® 4104 N und Sokalan® CP 5 deutliche Verbackungserscheinungen auf, während die mit hydrophober Kieselsäure (im Falle von Sokalan® CP 5 auch mit hydrophiler Kieselsäure) behandelte Polycarbonsäuren die guten Pulvereigenschaften beibehielten.

Depagas® 4104 N ist das Natriumsalz eines mittelmolekularen Acrylsäurepolymers mit anionischem Charakter. Die Pulverform wird durch Versprühen der wässrigen Suspension des Depagas® 4104 N.

35

40

45

50

55

Die Kenndaten der Degapas^R 4104 N sind:

	30 % ige wässrige Lösung	Pulver
Wirkstoffgehalt	30 % (mind. 29)	mind. 90 %
Viskositätszahl	vom 70 bis 110 ml/g Feststoff	
Viskosität der 30 %igen Lösung	T [°C]	0 10 20 30 40
	V [cP]	1 900 1 100 700 500 350
mittlere Molmasse $\bar{M}_w$ (Gelpermeationschromatographie)	ca. 80 000	
Aussehen	gelblich, klare Flüssigkeit	weißes, hygroskopisches Pulver
Geruch	praktisch geruchlos	
Dichte bei 20 °C	ca. 1,2 g/cm ³	-
Schüttgewicht	.	ca. 500 g/l
pH-Wert	der wässrigen Lösungen 6 - 8	
Stockpunkt	ca. -3°C	-
Restmonomerengehalt	ca. 0,03 %	ca. 0,1 %
Kalkbindevermögen bei pH 10 (s.Seite 3)	T [°C]	20 60 90
[mg CaCO ₃ /g Feststoff]	KBV(2)	1 400 1 230 910

Sokalan® CP 5 ist ein Copolymerisat mit anionischem Charakter und liegt als Natriumsalz in wässriger Lösung vor. Die Basis ist eine mit Maleinsäure modifizierte Polyacrylsäure.

40

Sokalan® CP 5 wird durch gemeinsame Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure hergestellt.

Sokalan® CP 5 Pulver entsteht aus Sokalan® CP 5 durch Versprühen.

45

50

55

Eigenschaften

	Sokalan [®] CP 5	Sokalan [®] CP 5 Pulver
Lieferform	gelbliche, praktisch klare, mittelviskose Flüssigkeit	fast weißes, feines Pulver
Wirkstoffgehalt (% , nach Trocknung bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz)	ca. 40	ca. 92
mittlere molare Masse (M_w , bestimmt mit Gel-permeationschromatographie)	ca. 70 000	ca. 70 000
Wassergehalt (5)	ca. 60	ca. 8
Restmonomergehalt (%)	max. 0,25	max. 0,6
pH-Wert	ca. 8 (unverdünnt)	ca. 8 (5% in Wasser)
Dichte (g/cm ³ , 23°C)	ca. 1,29	-
Schüttgewicht (g/l)	-	400 - 450
Farbe (Klett)	max. 200	-
Calciumbindevermögen (mg CaCO ₃ /g, pH 11, Trübungstitration mit Ca-acetat/Na-carbonat)	CaO/g atro	
bei 23°C	ca. 200	ca. 460
bei 90°C	ca. 190	ca. 440

Die verwendeten Fällungskieselsäuren weisen die in der Tabelle 2 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

40

45

50

55

Tabelle 2

		Sipernat [®] 50 S	Sipernat [®] D 17	Sipernat [®] 22	Sipernat [®] 22 S
Oberfläche nach BET ¹⁾	m ² /g	450	100	190	190
Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	—	28	18	18
Stampfdichte ²⁾	g/l	100	150	270	120
pH-Wert ³⁾		7	8 ⁸⁾	6,3	6,3
Siebrückstand (nach Mocker 45 µm) ⁴⁾	%	0,1	0,1	0,5	0,1
Trocknungsverlust (2 h, 105°C) ⁵⁾	%	6	3	6	6
Glühverlust (2 h, 1000°C) ^{5) 6)}	%	5	7	5	5
SiO ₂ ⁷⁾	%	99	99,5	98	98
Na ₂ O ⁷⁾	%	0,3	0,2	1	1
Fe ₂ O ₃ ⁷⁾	%	0,03	0,03	0,03	0,03
SO ₃ ⁷⁾	%	0,4	0,1	0,8	0,8

1) nach DIN 66 131

2) nach DIN 53 194 (nicht gesiebt, ISO 787/XI oder JIS K 5101/18)

3) nach DIN 53 200 (in 5 %iger wässriger Dispersion); ISO 787/IX, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/24

4) nach DIN 53 580, ISO 787/XVIII oder JIS K 5101/20

5) nach DIN 55 921, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/23

6) bezogen auf die 2 Stunden bei 105°C getrocknete Substanz

7) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000°C geglühte Substanz

8) in Wasser:Methanol = 1:1

Die Fällungskieselsäure Sipernat[®] 50 S ist eine sprühgetrocknete Fällungskieselsäure.

Die Fällungskieselsäure Sipernat[®] D 17 ist eine hydrophobe Fällungskieselsäure.

Die Fällungskieselsäure Sipernat[®] 22 ist eine sprühgetrocknete Fällungskieselsäure.

Die Fällungskieselsäure Sipernat[®] 22 S ist eine sprühgetrocknete und vermahlene Fällungskieselsäure.

Ansprüche

1. Waschmittelcobuildermischung, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Alkalisalz einer Polycarbonsäure, vorzugsweise dem Alkalisalz eines Acrylsäurepolymers, Fällungskieselsäure enthält.

2. Waschmittelcobuildermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Fällungskieselsäure, bezogen auf die gesamte Mischung, in einer Menge von 0,005 bis 5 Gew.-% enthält.

3. Waschmittelcobuildermischung nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie eine hydrophobe Fällungskieselsäure enthält.

4. Waschmittelcobuildermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß sie als Alkalisalz eines Acrylsäurepolymers ein Copolymersalz, bei welchem Polyacrylsäure mit Maleinsäure modifiziert wurde, enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

12