

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86115553.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 17/00, C 11 D 3/37**

⑳ Anmeldetag: **10.11.86**

③① Priorität: **18.11.85 DE 3540833**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **27.05.87**
Patentblatt 87/22

⑦② Erfinder: **Köster, Klaus, Dr., Kurt-Schumacher-Strasse 1,
D-4018 Langenfeld (DE)**
Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr., Landstrasse 18,
D-5657 Haan (DE)**
Erfinder: **Wilsberg, Heinz-Manfred,
Bernhard-Falk-Strasse 7, D-5000 Köln 60 (DE)**
Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr., Schubertweg 1, D-5657 Haan
(DE)**

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

⑤④ **Verfahren zum Umhüllen von Textilpflegemitteln.**

⑤⑦ In fester Form vorliegende Textilpflegemittel oder deren Bestandteile werden, wenn sie zu störenden Wechselwirkungen neigen, durch Applizieren von gelösten oder dispergierten organischen, in alkalischem Medium löslichen, filmbildenden Polymeren umhüllt. Geeignete Polymere enthalten insbesondere Carboxylgruppen und leiten sich bevorzugt von Vinylestern her. Die Carboxylgruppen stammen aus copolymerisierten Carbonsäuren, die etwa 2-10 Molprozent des Copolymerisats ausmachen. Von ihrer Herstellung her liegen die Copolymerisate zweckmäßigerweise als feinteilige Dispersion vor und enthalten ggf. ein Schutzkolloid und/oder einen Emulgator.

EP 0 223 175 A2

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7451 EP

5

"Verfahren zum Umhüllen von Textilpflegemitteln"

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Umhüllen von an sich zu störenden Wechselwirkungen neigenden festen Formen von Textilpflegemitteln oder deren Bestandteilen.

15

20

25

30

Unter Textilpflegemitteln werden im Rahmen dieser Erfindung Waschmittel und Waschlöfsmittel verstanden. Zu den Waschmitteln sind alle in fester Form, das heißt zum Beispiel in Pulver- oder Teilchenform, beispielsweise als Granulat, als Flocke, Schuppe, Nudel, als Hohlkugel, als poröse, gegebenenfalls mit flüssigen Waschmittelbestandteilen beladene Kugeln, als Formkörper, beispielsweise als Tablette, Riegel, Kugel, Block, starre oder flexible Streifen oder Flächengebilde, vorliegenden Textilwaschmittel oder deren Bestandteile zu verstehen, soweit sie in wäßrigem alkalischem Medium angewandt werden. Sinngemäß gilt dies auch für in dieser Form vorliegende Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, wie beispielsweise Geschirreinigungsmitte, Haushaltsreinigungsmittel, Reinigungs- bzw. Desinfektionsmittel für sanitäre Einrichtungen. Zu den Waschlöfsmitteln zählen beispielsweise Wäsche-Vor- und Nachbehandlungsmittel, Bleichmittel, Waschkraftverstärker, Textilweichmacher, schmutzabweisende Mittel, Verfärbungsinhibitoren oder die Bestandteile dieser Mittel, soweit sie zu störenden Wechselwirkungen miteinander oder mit anderen Bestandteilen dieser Mittel, mit den Verpackungsmaterialien, mit der umgebenden Atmosphäre oder mit der Haut des Anwenders führen können oder soweit sie aus anderen Gründen zweckmäßigerweise umhüllt werden sollten, zum Beispiel zum Verdecken eines unangenehmen Geruchs, wie er beispielsweise

. . .

Fettamin- oder Fischölderivaten anhaftet, oder zur Konservierung von flüchtigen erwünschten Duftstoffen. Eine Umhüllung dient also in der Regel der Vermeidung von Wirkungsverlusten, zur Verbesserung der Lagerfähigkeit und der Handhabung, indem
5 beispielsweise Zusammenklumpen, Feucht- oder Klebrigwerden oder Hautirritationen vermieden werden. Durch die Umhüllung werden die Wasch- und Waschhilfsmittel oberflächlich mindestens so weitgehend bedeckt, daß die störenden Wechselwirkungen vermieden werden. Das Umhüllungsmaterial selbst darf seinerseits keine
10 nachteiligen Eigenschaften haben und muß die Wasch- und Waschhilfsmittel unter Anwendungsbedingungen, das heißt in diesem Fall in alkalischen Waschlauge, im Temperaturbereich von etwa 10 bis 100 °C schnell und vollständig freigeben.

15 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Umhüllen von an sich zu störenden Wechselwirkungen neigenden festen Formen von Textilpflegemitteln oder deren Bestandteilen durch Applizieren von gelösten oder dispergierten organischen, in wäßrigem alkalischem Medium löslichen, filmbildenden Polymeren gelöst. Das Applizieren
20 der Polymeren erfolgt beispielsweise durch Besprühen, Bestreichen, Tauchen, In-Kontaktbringen mit Rollen, die mit den Lösungen oder Dispersionen der Polymeren benetzt sind, durch Begießen, durch Aufwalzen, durch Rakeln und erforderlichenfalls anschließendes Trocknen. Im Bedarfsfalle kann das Applizieren zur
25 Verbesserung der erwünschten Wirkung wiederholt werden. Geeignete Polymere werden entweder als echte Lösung oder als Dispersion appliziert.

30 Die Auswahl der Polymeren wird nach dem Gesichtspunkt vorgenommen, daß die Polymeren vor Ende des Waschvorgangs in der alkalischen Waschlauge entweder als echte Lösung oder als feinverteilte Suspension vorliegen. Dementsprechend bedeutet "unlöslich", daß die Polymeren in Wasser oder in sauren oder neutralen Wasch- oder Reinigungslauge nicht löslich oder nicht

. . .

dispergierbar sind. Geeignete Polymere sind beispielsweise Polymere mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, insbesondere Copolymere, vor allem solche auf Basis von Vinylestern. Ein besonders geeignetes Copolymerisat auf Basis von Vinylestern ist
5 ein Copolymerisat aus Vinylacetat mit einem Gehalt an copolymerisierbaren Carbonsäuren. Die Menge der einpolymerisierten Carbonsäuren liegt im Bereich von 2 bis 10 Molprozent, bezogen auf das Copolymerisat. Derartige Copolymerisate sind wasserunlöslich und werden daher zweckmäßigerweise in Form einer wäßrigen Dispersion appliziert. Besonders geeignete Copolymerisat-
10 -Dispersionen enthalten ein Schutzkolloid und gegebenenfalls Emulgatoren, wobei der Gehalt an Schutzkolloid im Bereich von 0,5 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat, liegt. Besonders stabile Copolymerisat-Dispersionen erhält man mit
15 wasserlöslichen Polyacrylamid-Copolymerisaten als Schutzkolloid. Derartige Copolymerisat-Dispersionen sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift Nr. 14 44 073 bekannt. Nach der Lehre dieser Patentschrift werden die Copolymerisat-Dispersionen zum Versteifen von Textilien verwendet.

20

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. P 34 22 055.0 (D 7093) ist ein Textilpflegemittel mit waschkraftverstärkenden Eigenschaften beschrieben. Dieses Textilpflegemittel enthält ein Gemisch aus Waschmittelbestandteilen, die
25 in organische, flexible, filmbildende wasserlösliche Polymere eingebettet sind. Neben den eigentlichen waschkraftverstärkenden Wirkstoffen enthalten die dort beschriebenen Textilpflegemittel Zusätze zur Verbesserung der Löslichkeit der filmbildenden Polymeren in der Waschlauge. Die Wirkstoffe selbst verbessern die
30 Entfernung von fettigen, pigmentartigen und bleichbaren Verschmutzungen durch Unterstützung der Tensid-, Bleich- und Builderbestandteile. Die Textilpflegemittel werden beispielsweise insbesondere in Form von löslichen, flexiblen Flächengebilden, bei denen das filmbildende Polymere im wesentlichen Polyvinylalkohol

. . .

ist, hergestellt. Bei längerer Lagerung an feuchter Luft neigen manche dieser Textilpflegemittel bei gewissen Lagerungsbedingungen unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zum Feuchtwerden und zum Klebrigwerden. Mit besonderem Vorteil läßt sich daher

5 das vorliegende Verfahren zur Verbesserung der Lagerfähigkeit und Handhabbarkeit von Textilpflegemitteln in Form von löslichen, flexiblen Flächengebilden, vorzugsweise auf der Basis von Polyvinylalkohol, mit darin eingebetteten waschkraftverstärkenden Wirkstoffen anwenden. Eine wirksame Verbesserung der

10 Lagerstabilität bei ausgezeichneter Handhabungssicherheit wird erzielt, wenn man auf die Flächengebilde eine Menge von 25 bis 500 g pro m² Oberfläche der Flächengebilde an Copolymerisat appliziert. Außer den bereits genannten Copolymerisaten nach der deutschen Patentschrift Nr. 14 44 073 sind auch andere

15 Copolymerisate in Form ihrer wäßrigen Dispersionen als Umhüllungsmaterial geeignet, beispielsweise das Handelsprodukt Vinnapas^(R) - Dispersion DZN 220. Hierbei handelt es sich um eine carboxylgruppenhaltige Polyvinylacetat-Dispersion. Die genannten Copolymerisat-Dispersionen werden auf die flexiblen

20 Flächengebilde durch ein- oder mehrfache Applikation mittels einer mit der wäßrigen Dispersion getränkten oder benetzten Rolle und Trocknen des Auftrags bei 40 bis 90 °C aufgetragen. Die dadurch vor der Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft geschützten Flächengebilde sind wesentlich lagerstabiler als nicht umhüllte

25 Flächengebilde. Ein weiterer Vorteil der Umhüllung ist, daß sich die umhüllten Flächengebilde bei der Berührung durch den Anwender angenehmer anfühlen.

Beispiele

Das folgende Beispiel demonstriert die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens. Textilpflegemittel nach der Patentanmeldung Nr. P 34 22 055.0 in Form von Flächengebilden mit den durchschnittlichen Maßen 260 x 150 x 1,4 mm und der folgenden Zusammensetzung:

10	21 Gew.-%	Polyvinylalkohol
	16 "	Glycerin/Propylenglykol-1,2
	1,6 "	Cellulose/Methylcellulose
	0,8 "	Polyethylenglykol, MG 4000
	7 "	Sorbit
15	8,5 "	C _{14/15} -Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid
	3 "	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
	0,6 "	Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Hexa-Natriumsalz
	8 "	Tetraacetylethylendiamin
20	1,3 "	Oleyl-/Cetylalkohol + 2 Mol Ethylenoxid
	Rest:	anorganische Salze, Wasser, inerte Füllstoffe, Antischaummittel,

wurden bei verschiedenen Temperaturen gelagert. In gleicher Weise wurden Flächengebilde mit ansonsten identischer Zusammensetzung aber mit zusätzlicher Umhüllung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelagert. Zur Umhüllung wurden mit einer mit Lammfell überzogenen Rolle in zwei Auftragsvorgängen insgesamt durchschnittlich 120 g pro m² Oberfläche der Flächengebilde an Copolymerisat aufgetragen. Nach dem ersten Auftrag erfolgte eine etwa 10 Minuten dauernde Trocknung der umhüllten Flächengebilde bei 60 °C in einem Umlufttrockenschrank; nach dem zweiten Auftrag wurde bei dieser Temperatur 3 Stunden getrocknet. Dann wurden die umhüllten und die nicht umhüllten Flächengebilde

. . .

verpackt und gelagert. Nach der Lagerung erfolgt eine Beurteilung der Flächengebilde durch geschulte Personen in Bezug auf das Aussehen der gelagerten Flächengebilde und auf das Gefühl bei der Entnahme der Flächengebilde aus der Verpackung mit der Hand. Die Lagerung erfolgte bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit, bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie bei 40 °C und ca. 20% relativer Luftfeuchtigkeit.

- 10 Als Copolymerisat wurde eine 30-Gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure im Gewichtsverhältnis von 18,8 : 1 mit 2,5 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyacrylamids als Schutzkolloid für die Umhüllung verwendet. Das wasserunlösliche Copolymerisat löste sich in verdünnter Natronlauge bei einem pH-Wert von 9 klar auf.

Andere geeignete Polymere lösten sich in verdünnter Natronlauge bei pH-Werten zwischen 7 und 11 auf. Die Löslichkeit der Polymeren in alkalischem Milieu wurde in einem Trübungsmesser Typ 1222 der Firma Dr. B. Lange, Berlin mit Hilfe eines pH-Meters der Firma Knick, Berlin ermittelt, indem man den pH-Wert feststellte, bei dem die Trübung der Dispersion nach Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser durch die Zugabe von 0,5n Natronlauge einen Wert von 20 % unterschreitet. Dieser pH-Wert wird als Maß für die Alkalilöslichkeit definiert. Im Rahmen dieser Erfindung geeignete, in Waschlaugen lösliche Polymere weisen eine Alkalilöslichkeit im pH-Wert-Bereich von 7 bis 11, insbesondere von 8 bis 10 auf. Die Ergebnisse nach zweiwöchiger Lagerung nichtumhüllter Waschzusätze und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umhüllten Waschzusätze sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt. Bewertet wurden das Aussehen der flächigen Proben und das Gefühl beim Berühren mit der Hand; beide Kriterien wurden als "Oberflächenbeschaffenheit" benotet.

. . .

Tabelle I

Verpackungsart 1)	Lagerungstemperatur (°C)	Oberflächenbeschaffenheit 2) nicht umhüllt	erfindungsgemäß
Beidseitig mit Poly- ethylen beschichteter Karton; Packung in Polypropylenfolie eingeschlagen	23 30 40	3 3 3	2 2 1
Kunststoffbehälter mit Schraubdeckel	23 30 40	3 3 3	1-2 2-3 1
In Polyethylen-Folie eingeschweißt	23 30 40	3 3-4 4	1-2 1-2 1

1) Die Waschzusätze werden wie
angegeben verpackt und so
gelagert

2) 1 = trocken

2 = leicht fettig sich anführend

3 = fettig sich anführend,
Flüssigkeit auf Oberfläche
sichtbar

4 = naß, starke Flüssigkeitsabscheidung

In jeder Verpackung und bei jeder Temperatur war die Oberflächenbeschaffenheit der erfindungsgemäß umhüllten Proben (= letzte Spalte von Tabelle I) besser als die der nicht umhüllten Proben (= vorletzte Spalte).

5

Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit Waschzusätzen, die man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in gleicher Weise mit einer handelsüblichen carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetat-Dispersion "Vinnapas^(R)-Dispersion DZN 220" der Firma Wacker, München, umhüllt hatte.

10

15

20

25

30

...

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Umhüllen von an sich zu störender Wechselwirkung neigenden festen Formen von Textilpflegemitteln oder deren Bestandteilen durch Applizieren von gelösten oder dispergierten organischen, in alkalischem Medium löslichen, filmbildenden Polymeren.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Polymere mit einem Gehalt an Carboxylgruppen.
15
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch Applizieren von Copolymeren auf Basis von Vinylester.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein Copolymerisat aus Vinylester, insbesondere Vinylacetat, mit einem Gehalt an copolymerisierbaren Carbonsäuren.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch ein Copolymerisat mit einem Anteil von 2 - 10 Molprozent an copolymerisierbaren Carbonsäuren.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine wäßrige Dispersion von wasserunlöslichem Copolymerisat.
30
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Copolymerisat-Dispersion mit einem Gehalt an Schutzkolloid und gegebenenfalls Emulgatoren.

. . .

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, gekennzeichnet durch einen auf das Copolymerisat bezogenen Gehalt von 0.5 bis 7 Gew.-% an Schutzkolloid.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch wasserlösliche Polyacrylamid-Copolymerisate als Schutzkolloid.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch Textilpflegemittel in Form von löslichen flexiblen Flächengebilden.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch ein Flächengebilde auf Basis von Polyvinylalkohol mit darin eingebetteten waschkraftverstärkenden Wirkstoffen.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 und 11, gekennzeichnet durch die Applikation von 25 bis 500 g Polymeren pro m² Oberfläche.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, gekennzeichnet durch die ein- oder mehrfache Applikation einer wäßrigen Copolymerisat-Dispersion mittels einer mit der Dispersion getränkten oder benetzten Rolle und Trocknen des Auftrags bei 40 bis 90 °C.