

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88104629.6**

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

22 Anmeldetag: **23.03.88**

30 **Priorität: 06.05.87 DE 3715051**

43 **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**
09.11.88 Patentblatt 88/45

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

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

72 **Erfinder: Diehl, Manfred, Dr.**
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt 1(DE)
Erfinder: Leonhardt, Wolfgang, Dr.
Röderbergweg 41
D-6000 Frankfurt 1(DE)
Erfinder: Morlock, Gerhard, Dr.
Wildaustasse 3
D-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: Ragnetti, Maurizio, Dr.
Admiral-Scheer-Strasse 10
D-6503 Mainz-Kastell(DE)

54 **Phosphatfreier Waschmittelbuilder.**

57 **Der Waschmittelbuilder besteht aus einem wasserlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigtem Silikat sowie einem Gemisch zweier Acrylsäurepolymerisate, die unterschiedliche Viskositätszahlen aufweisen.**

EP 0 289 768 A2

Phosphatfreier Waschmittelbuilder

Die Erfindung betrifft einen phosphatfreien Waschmittelbuilder.

Es ist bekannt, Gemische aus Zeolith A und einem Gemisch aus einer homopolymeren und einer copolymeren Acrylsäure in Waschmitteln einzusetzen (vgl. DE-OS 34 44 960).

Weiterhin ist es bekannt, Gemische von Polyacrylsäuren mit unterschiedlichem Molekulargewicht in
5 Waschmitteln einzusetzen (vgl. EP-OS 108 429).

Gegenstand der Erfindung ist ein phosphatfreier Waschmittelbuilder, bestehend aus einem wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigtem Silikat sowie einem Gemisch zweier verschiedener Acrylsäurepolymerisate, die eine unterschiedliche Viskositätszahl aufweisen.

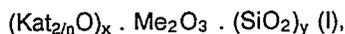
Das Gemisch der beiden verschiedenen Acrylsäurepolymerisate kann vorzugsweise aus zwei Homopolymerisaten bestehen.
10

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das Gemisch der beiden Acrylsäurepolymerisate aus einem Homopolymerisat und einem Copolymerisat bestehen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Gemisch der beiden Acrylsäurepolymerisate aus zwei verschiedenen Copolymerisaten bestehen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Acrylsäurepolymerisate eine Viskositätszahl von 15 bis 60, insbesondere zwischen 20 und 35, und von 80 bis 200, insbesondere zwischen 90 und 120, aufweisen.

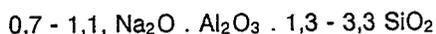
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als wasserunlösliches, zum Binden von Calciumionen befähigtes Silikat eine feinverteilte, gebundenes Wasser enthaltende, synthetisch hergestellte,
20 wasserunlösliche Verbindung der allgemeinen Formel



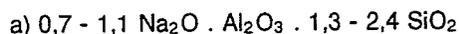
in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder
25 Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten, einsetzen. Besonders bevorzugt werden Aluminiumsilikate verwendet.

Bei den einzusetzenden Aluminiumsilikaten kann es sich um amorphe oder um kristalline Produkte handeln, wobei selbstverständlich auch Mischungen von amorphen und kristallinen Produkten und auch teilkristalline Produkte einsetzbar sind. Die Aluminiumsilikate können natürlich vorkommende oder aber
30 synthetisch hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die Herstellung kann z. B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand
35 vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Aluminatlösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumgitterstruktur aufweisen.

40 Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g AS meist bei etwa 100 bis 180 mg CaO/g AS liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



45 Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:



50

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50 bis 400 °C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser.

Derart hohe Trocknungstemperaturen sind im allgemeinen nicht zu empfehlen; zweckmäßigerweise geht man nicht über 200 °C hinaus, wenn das Aluminiumsilikat für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen ist. Die Aluminiumsilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung einer erfindungsgemäßen Suspension überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann - und dies ist besonders vorteilhaft - ein von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden. Es lassen sich jedoch auch bei mittleren Temperaturen, beispielsweise bei 80 bis 200 °C, bis zur Entfernung des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Aluminiumsilikate zur Bereitung erfindungsgemäßer Suspensionen verwenden.

Die Teilchengröße der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann verschieden sein und z. B. im Bereich zwischen 0,1 μ und 0,1 mm liegen. Diese Angabe bezieht sich auf die Primärteilchengröße, d.h., die Größe der bei der Fällung und gegebenenfalls der anschließenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 μ , insbesondere von 8 bis 0,1 μ bestehen.

Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 μ . Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, bezeichnet.

Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente A pulverförmiger Zeolith des Typs A mit besonders definiertem Teilchenspektrum eingesetzt.

Derartige Zeolithpulver können gemäß DE-AS 24 47 021, DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 52 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 436, DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445, DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilschenverteilungskurven auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein pulverförmiger Zeolith des Typs A verwendet werden, der die in der DE-OS 26 51 485 beschriebene Teilchengrößenverteilung aufweist.

Die entstehenden Polymerisate können sowohl als Säure als auch als Salz bzw. als teilneutralisierte Substanz verwendet werden; als Gegenionen eignen sich Metallionen sowie stickstoffhaltige Kationen.

Bei den im erfindungsgemäßen Waschmittelbildner eingesetzten Acrylsäurepolymerisaten handelt es sich um Homopolymerisate der Acrylsäure oder um Copolymerisate der Acrylsäure mit einem Gehalt von mindestens 50 Mol-% Acrylsäure. Die Copolymerisate können als weitere Monomere andere ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 - 8 C-Atomen enthalten wie z. B. Methacrylsäure, Itaconsäure oder Maleinsäure bzw. deren Anhydrid. Von diesen carboxylgruppenhaltigen Monomeren kann der Anteil im Copolymeren bis zu 50 % betragen. Außerdem können die Copolymerisate carboxylgruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere bis zu einem Anteil von 20 Mol-% enthalten.

Im einzelnen werden als carboxylgruppenfreie Monomere, beispielsweise genannt Acrylamid, Methacrylamid 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit 1 - 8 C-Atomen im Alkoholrest, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylat, Vinylglycol, Allylalkohol, Ethylen, Propylen, iso-Butylen, Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, Isobutylvinylether, Styrol oder Butadien.

Die Acrylsäurepolymerisate werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Derartige Verfahren sind zum Beispiel in "Acrylic acid polymers", M.L. Mitter in Encyclopedia of polymer science and technology, Vol. 1 Interscience Publishers, New York 1964 beschrieben.

Die Herstellung der Homo- bzw. Copolymere kann durch alle üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren geschehen. Beispielsweise werden als Herstellmethoden genannt: Lösungspolymerisation, wobei die Monomeren in Wasser oder in anderem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit eventuellen Zusätzen von niedermolekularen organischen und/oder anorganischen Verbindungen gelöst werden. Fällungspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomeren mindestens zum Teil löslich und die Polymerisate nicht löslich sind. Emulsionspolymerisation und Suspensionspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomeren nicht löslich sind und die Emulsionen bzw. Suspensionen durch Zusatz von nieder- und/oder hochmolekularen Substanzen stabilisiert werden.

Die Monomerkonzentration bewegt sich zwischen 5 % und 70 %, wobei je nach Viskosität der entstehenden Polymerlösung 25 % bis 50 % bevorzugt wird.

Als Initiatoren sind sowohl thermisch zersetzbare Radikalspender, die eine ausreichende Löslichkeit in dem gewünschten Lösungsmittel bzw. in dem Monomeren besitzen, als auch mehr-komponentige Redoxini-

tiatoren geeignet.

Auch eine durch Strahlen induzierte Polymerisation kann zur Herstellung der Acrylsäurepolymerisate verwendet werden.

Die Polymerisationstemperatur wird zusammen mit der Initiatormenge benutzt, um das Molekulargewicht des gewünschten Polymerisats zu steuern. Sie liegt zwischen 30 °C und 180 °C, wobei es von Vorteil ist, sie zwischen 60 °C und 120 °C zu halten. Niedrige Temperaturen bringen meistens zu hochmolekulare Polymerisate, zu hohe Temperaturen können Polymerabbau und Färbung verursachen.

Das Molekulargewicht kann auch durch geeignete Regler wie Thioderivate und niedermolekulare Alkohole gesteuert werden. Ein relatives Maß für das mittlere Molekulargewicht ist die Viskositätszahl (ml/g).

Die erfindungsgemäße Polymermischung beinhaltet mindestens ein Homo-bzw. Copolymer (a) mit Viskositätszahl (VZ) zwischen 15 und 60, bevorzugt zwischen 20 und 35, und ein Homo-bzw. Copolymer (b) mit VZ zwischen 80 und 200, bevorzugt zwischen 90 und 120. Das Verhältnis a/b variiert zwischen 1/99 und 99/1, bevorzugt zwischen 25/75 und 75/25. Das erfindungsgemäße Präparat kann sowohl durch Mischen der getrennt hergestellten Polymerisate als auch in einem einzigen synthesesischen Schritt hergestellt werden, wobei durch Steuerung der Dosierzeit der verschiedenen Komponenten, der Reaktionstemperatur sowie der Reaktionsdauer die Polymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht bzw. unterschiedlicher Viskosität zeitlich nacheinander entstehen.

Die Polymermischung bzw. die in einem Schritt hergestellten Polymeren weisen die gleichen physikochemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften auf.

Die Viskositätszahl ist eine bekannte Größe. Ihre Bestimmung wird beschrieben in der Prüfvorschrift DIN 53727.

In Anlehnung an die bekannte DIN Vorschrift wird die Viskositätszahl der erfindungsgemäß eingesetzten verschiedenen Acrylsäurepolymerisate wie folgt durchgeführt:

25

I. Methode

Aus wässriger Polycarbonsäure-Na-Salz-Lösung wird (unter Berücksichtigung des Feststoffgehaltes und bei Polycarbonsäuren nach Einwaagekorrektur auf Polycarbonsäure-Na-Salz (Ermittlung der Säurezahl eine wässrige Lösung (2 g Polymerisat in 100 cm³ 0,1 M an NaBr pH = 10,0) hergestellt. Die Viskositätszahl dieser Lösung wird in einem Ubbelohde Viskosimeter Kapillare Oa bei 25 °C ermittelt.

35 II. Geräte

Viscotimer (Schott)

Meßstativ (Schott)

Viscotimergestell aus V4A-Stahl

Ubbelohde Viscosimeter Kapillare Oa

40 Lauda Durchsichtthermostat D40-SN

Auswertung kann mit dem HP 97 S Rechner durchgeführt werden Rechenprogramm

Die Viskositätszahl (ml/g) ist ein relatives Maß für das mittlere Molekulargewicht und für den mittleren Polymerisationsgrad.

Die Viskositätszahl VZ

$$\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$$

50

ist die relative Viskositätsänderung geteilt durch die Konzentration c

$$\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$$

55

der Lösung.

$$VZ = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c} ; \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$$

5 Anstelle der dynamischen Viskosität der Polymerlösung und der dynamischen Viskosität η_0 des Lösungsmittels werden in der Praxis die Durchlaufzeiten t der Meßlösung und t_0 des Lösungsmittels zur Ermittlung der Viskositätszahl VZ herangezogen und nach folgenden Formeln berechnet:

$$10 \quad (2) \quad VZ = \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c} ; \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$$

15 Die Konzentration c ist mit $2,0 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ vorgegeben, es handelt sich also um eine Einpunkt-Messung. Demzufolge ist die VZ nur definiert, wenn Kapillare, Kapillarenkonstante, Konzentration, Lösungsmittel, Meßtemperatur angegeben werden.

Die gemessenen Auslaufzeiten müssen um Δt nach Hagenbach korrigiert werden.

$$20 \quad (3) \quad \Delta t = \frac{A}{t^2} ; \text{ Hagenbach Korrektion}$$

$$(4) \quad A = 5,595 \cdot k^{-1,625};$$

$$(5) \quad t_{\text{korr}} = t - \Delta t;$$

$$25 \quad (6) \quad t_0_{\text{korr}} = t_0 - \Delta t_0;$$

$$(7) \quad VZ = \left(\frac{t - \Delta t}{t_0 - \Delta t_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c} ; \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$$

$$30 \quad (8) \quad VZ = \left(\frac{t_{\text{korr}}}{t_0_{\text{korr}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{c} ; \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)$$

35 Relative Viskosität: t/t_0

40 Diese dimensionslose Zahl stellt das Verhältnis der Auslaufzeit der Polymerlösung (t_{korr}) und des Lösungsmittels (t_0_{korr}) dar, und ist die Basis für die Berechnung von VZ .

$$(9) \quad \text{eta-rel} = \frac{t}{t_0} = \frac{t_{\text{korr}}}{t_0_{\text{korr}}}$$

45 Auch hier ist das Ergebnis von den Meßbedingungen abhängig. Allgemein soll eta-rel den Wert 2 nicht überschreiten, da ansonsten eine andere Polymerkonzentration oder eine andere Kapillare gewählt werden muß.

Aus der VZ kann die Grenzviskositätszahl und das mittlere Molekulargewicht M berechnet werden.

50

55

Berechnung der Grenzviskositätszahl η

$$(10) \eta = \frac{VZ}{1 + K_{SB} \cdot c \cdot VZ}$$

$$K_{SB} = 0,15 \text{ für PAS und POC}$$

$$c = \text{Meßkonzentration in } \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

15

Berechnung des mittleren Gewichtsmittel des Molekulargewichtes bei PAS bzw. POC HS

$$\eta = K \cdot M_w^a \quad \text{PAS}_{20} K = 0,283$$

$$\log M_w = \frac{\log \frac{\eta}{K}}{a} \quad a = 0,755$$

25

Meßprinzip

30 Es handelt sich um eine Zeitmessung. Um Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter mit der Kapillare O_a und bei 25,0 °C wird die Durchlaufzeit t_o des Lösungsmittels (0,1 M wässrige NaBr pH = 10,0) gemessen. Diese Zeitmessung auf 0,01 Sek. erfolgt mit dem Meßstativ AVS/ST, das mit 2 Lichtschranken ausgerüstet ist.

35 Im gleichen Viskosimeter wird die Durchlaufzeit t der Meß(Polymer)-Lösung bestimmt. Die Meßlösung enthält 2,0 g (POC Feststoff auf OS berechnet) pro 100 cm³ in 0,1 M NaBr pH = 10,0.

Für diese beiden Durchlaufzeiten muß die Hagenbach-Korrektur (Δt ; Sek) berechnet werden, um welche die Zeiten t und t_o korrigiert werden müssen (Gl. 3; 4). Aus den korrigierten Durchlaufzeiten Meßwert t_{korr} und Blindwert $t_{o \text{ korr}}$ und der Konzentration c (g/100 cm³) wird die Kenngröße für das mittlere Molekulargewicht

40

-Viskositätszahl = VZ (cm³/g);

berechnet (Gl. 8).

45

Ausführung

50 Meßbedingungen

Kapillare O_a

Meßtemperatur 25 °C \pm 0,01 °K

Lösungsmittel: 0,1 M NaBr wässrig pH = 10,0 \pm 0,05

Polymer-Konzentration der Meßlösung: 2,000 \pm 0,02 an

55

Polycarbonsäure

Na-Salz

Zeitmessung: auf 0,01 Sek. (Lichtschranke)

Anzahl der Messungen: 3 (3 Werte werden für das Rechnerprogramm benötigt)

Lösungsmittel:
50 ml
0,1 M NaBr pH = 10,0

5

Die Korrektur nach Hagenbach wird nicht durchgeführt

10 Einwaage der Polymer-Lösung

Bei der Einwaage für die Meßlösung für VZ muß

1. der Feststoffgehalt

15 und

2. die Art des Polymeren (ob das Polymer als

Säure = POC HS PAS

neutral = POC-AS

oder als

20 Na-Salz = POC-OS PAS N

vorliegt) berücksichtigt werden.

Einwaage bei POC-HS und PAS-S

25

Der Feststoffgehalt der POC-HS bzw. PAS* ist nach AV 318.1 zu bestimmen.
Die Säurezahl der POC-HS bzw. PAS* ist nach AV 319.1 zu bestimmen. *S

30

$$\text{Einwaage in g} = \frac{1,0000 \cdot \% \text{ Feststoff} \cdot 100}{1 + \frac{0,393 \cdot \text{SZ-F}}{100}}$$

35

für 50 ml
Meßlösung

40 0,393 = Korrekturfaktor, da Polycarbonsäure eingewogen wird, die Meßlösung aber 2 % an Polycarbonsäure-Na-Salz sein muß.

SZ-F = Säurezahl Feststoff in mgKOH/g bestimmt nach AV 319.1

45

Einwaage bei POC-OS und PAS-N

50 liegt schon als Polycarbonsäure-Na-Salz vor und wird nur auf Feststoff korrigiert. Gilt ebenfalls für Typ POC-As!

$$\text{Einwaage in g: } \frac{1,0000 \cdot 100}{\% \text{ Feststoff}}$$

55

für 50 ml
Meßlösung

Vorbereitung der Meßlösung

In ein 100 ml Becherglas werden B g POC-Lösung (Berechnung der genauen Einwaage
 5 bei POC-HS (PAS-S) nach 6.2.1
 bei POC-AS nach 6.2.2
 bei POC-OS (PAS-N) nach 6.2.2
 eingewogen.

Nach Zugabe von ca. 20 ml dest. H₂O und Zupipettieren von 5 ml M NaBr-Lösung wird kalt unter
 10 Rühren gelöst. Mit dem Knick-Digital-pH-Meter (Elektrode EA 121) mißt man den pH-Wert (bei HS pH ca. 2
 - 3, bei OS pH ca. 7 - 8), und stellt unter Rühren durch Zugabe von NaOH den pH-Wert von 10,0 ± 0,05
 ein. 1 Stunde nach der letzten NaOH-Zugabe wird der pH-Wert nochmals kontrolliert und eventuell
 korrigiert.

Zur Einwaageberechnung Punkt 6.2.2 bei POC-OS, POC-AS bzw. PAS -N (also von Polycarbonsäure-
 15 Na-Salzen) gibt man im Programm-Schritt 7

SZ-F: 0 ein

Die Viskositätszahl wird nach der Formel

20

$$VZ = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \frac{\text{ml}}{\text{g}}$$

berechnet

25

c = Konzentration der PAS-NA-Salz-Meßlösung in

30

$$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

t = Durchlaufzeit der Polymerlösung

t₀ = Durchlaufzeit des Bindewertes

35

Die Grenzviskositätszahl η wird nach folgender Formel berechnet:

40

$$\eta = \frac{VZ}{1 + K_{SB} \cdot c \cdot VZ}$$

D_{SB} = Konstante für PAS und POC gleich 0,15.

45

K_{SB} = 0,15

Das mittlere Gewichtsmittel des Molekulargewichtes läßt sich wie folgt berechnen:

50

$$= K \cdot M_w^a$$

$$\log M_w = \frac{\log \frac{\eta}{K}}{a}$$

55

Der erfindungsgemäße Waschmittelbuilder weist die folgenden Vorteile auf:

Sehr gutes Calciumbindevermögen

Sehr gute Antiredispersionswirkung
Sehr gute Inhibierung von Heizstabinkrustationen
Sehr gute Inhibierung von Gewebeinkrustationen

- 5 Während der erfindungsgemäße phosphatfreie Waschmittelbuilder, ausgeglichen in allen vier Punkten, ausgezeichnete Vorteile zeigt, sind die bekannten Waschmittelbuilder nur unausgeglichen in einzelnen Punkten von Vorteil.

10 Beispiele:

a) Bestimmung der Viskositätszahl (VZ)

15

Die VZ wird mittels eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters mit Kapillare O_a bei 25° gemessen. Gemessen wird die Durchlaufzeit einer 2 %igen (Gewicht) Polymerlösung in 0,1 Molar NaBr bei pH 10. Der pH-Wert wird durch Zugabe von NaOH eingestellt. Als VZ bezeichnet man die Differenz zwischen der Durchlaufzeit, der Probe und der des reinen Lösungsmittels, geteilt durch die Polymerkonzentration der gemessenen Probe.

20

b) Beispiele zur Herstellung der Polymeren

25

Die im folgenden Angegebenen Teile verstehen sich wie Gewichtsteile. Der Reaktor ist thermostatisierbar, ausgelegt für einen Druck bis 10 bar, versehen mit Rührer und mit Zuleitungen für die verschiedenen Komponenten.

30

Beispiel 1

250 Teile entionisiertes Wasser werden mit 2,6 Teilen 50 %iges H_2O_2 vorgelegt und auf $90^\circ C$ gebracht. Voneinander getrennt werden 415 Teile Acrylsäure und 11 Teile in 720 Teile entionisiertem Wasser gelöstes Natriumperoxodisulfat 2 Stunden lang bei $90^\circ C$ zudosiert. Es folgt 1,5 Stunden Nachreaktionszeit bei gleicher Temperatur. Es entsteht ein Polymer mit $VZ = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

35

40 Beispiel 2

185 Teile entionisiertes Wasser werden vorgelegt und auf $100^\circ C$ gebracht. Bei konstant bleibender Temperatur werden 2 Stunden lang 200 Teile Acrylsäure und 16,7 Teile in 100 Teilen entionisiertem Wasser gelöstes Natriumperoxodisulfat voneinander getrennt zugeleitet. Es folgt 1 Stunde Nachreaktion bei $100^\circ C$. Es entsteht ein Polymer mit $VZ = 24 \text{ cm}^3/\text{g}$.

45

Beispiel 3

50

80 Teile entionisiertes Wasser werden vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wird ein Druck von 3,5 bar eingestellt und der Reaktorinhalt auf $135^\circ C$ geheizt. Unter diesen Bedingungen werden 60 Teile entionisiertes Wasser, 19 Teile 50 %iges H_2O_2 und 80 Teile Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden durch getrennte Leitungen zugesetzt. Es folgen 2 Stunden Nachreaktion, während der die Temperatur bis auf $90^\circ C$ sinkt. Es entsteht ein Polymer mit $VZ = 14 \text{ cm}^3/\text{g}$.

55

c) Prüfung des erfindungsgemäßen Waschmittelbuilders in Waschmitteln

Die Waschmittel werden auf einem Telschig-Sprühnebelmischer hergestellt. Die Tenside werden zusammen mit dem opt. Aufheller heiß versprüht. Anschließend wird mit Sikalon D, Enzym, Behenseife, Talgseife und Talgalkohol abgepudert.

Rezepturen siehe Tabelle 1.

10

Die Waschversuche werden auf 3 Mielewaschmaschinen, W 763, im zyklischen Wechsel bei einer Wasserhärte von ca. 20 °dH und einer Waschtemperatur von 60 °C im Koch-/Buntprogramm über 25 Wäschen durchgeführt.

Das Balastgewebe besteht aus 3 kg Frottée- und Braumwollgewebe.

Pro Waschgang werden je 150 g Waschpulver für Vor- und Hauptwäsche dosiert.

Als Waschtestgewebe werden weiße Handtücher (vorher 2 x bei 95 °C vorgewaschen) mit aufgenähten Anschmutzungen (ca. 22 x 15 cm) eingesetzt. Auf jedes Handtuch werden zwei Anschmutzungen wechselseitig genäht.

Folgende Anschmutzungen wurden benutzt:

EMPA-Standard 2)

WFK -Tee 1)

WFK -Hautfett 1)

EMPA-Rotwein 2)

EMPA-Schwefelschwarz 2)

1) WFK = Wäschereiforschung Krefeld (Deutschland)

2) EMPA = Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, St. Gallen (Schweiz)

Zur Aufhängung der Flotte wird zu jedem zweiten Waschgang je ein ca. 22 x 15 cm großer Streifen mit folgenden Anschmutzungen gegeben:

EMPA - Standard

EMPA - Blut

EMPA - Tee

EMPA - Schwefelschwarz

Es werden je 2 1/2 Handtücher (ca. 550 g) mit den Anschmutzungen für ein Waschmittel eingesetzt und nach der ersten Wäsche farbmetrisch abgemustert. Das Primärwaschvermögen wird über je eine Wäsche pro Maschine - insgesamt 3 Primärwäschen - ermittelt.

Zur Bestimmung des Sekundärwaschvermögens wird für jedes Waschmittel ein Streifen Baumwoll- und Frottéegewebe mitgewaschen und nach 25 Wäschen die Inkrustationswerte bestimmt.

Frottée und Baumwolle: 1 h bei 1000 °C verascht

Handtuch: 2 h bei 1000 °C verascht

Der Grad der Vergrauung wurde an Baumwolle mit grünen Streifen (WFK) nach der 10. und 25. Wäsche gemessen.

Die farbmetrische Abmusterung erfolgt auf dem Filterfarbmeßgerät RFC 3 (Zeiss). Zur Bewertung wird der Weißgrad nach Berger herangezogen.

Die Auswertung erfolgt unter statistischen Gesichtspunkten. Um den Meßaufwand in vernünftigen Grenzen zu halten (Meßfläche: 3 cm Ø, Meßdauer: ca 2' pro Meßpunkt) werden folgende Meßpunkte genommen.

Primärwäsche: je Anschmutzung 3 Punkte, bei 3 Wiederholungen, also insgesamt 9 Punkte.
Vergrauung: je 3 Meßpunkte

Nach Prüfung auf Ausreißer (1) werden Mittelwerte \bar{x}_i und Standardabweichung S_i bestimmt (2). Signifikante Unterschiede werden durch Ermittlung des LSD-Wertes (least significant difference) (3) festgestellt:

5

a) gleicher Stichprobenumfang $n_i = \text{konst.}$

10

$$\text{LSD} = \sqrt{\frac{2}{n_i} \cdot s_{in}^2 \cdot F_{1, n-k; \alpha}}$$

15

b) ungleiche Stichprobenumfänge $n_i \neq \text{konst.}$

20

$$\text{LSD}_{(a,b)} = \sqrt{\frac{n_a + n_b}{n_a \cdot n_b} \cdot s_{in}^2 \cdot F_{1; n-k; \alpha}}$$

25

$$n = \sum_{i=1}^k n_i \quad (\text{Summe aller Meßwerte})$$

k = Anzahl der Gruppen (hier: 8)

$F_{1; n-k; \alpha}$ = Tabellenwert zum sog. "F-Test" (Anwendung: Varianzanalyse etc.); hier angewandt auf dem 5 %- Fehlniveau ($\alpha = 0,05$)

30

s_{in}^2 bezeichnet man als "Varianz innterhalb der Gruppe" (Mittelwert der quadrierten Abweichungen der Einzelwerte um die Gruppenmittelwerte) und wird nach folgender Formel aus den Einzelstandardabweichungen s_i der Gruppe berechnet (4).

35

$$s_{in}^2 = \frac{\sum_i (s_i^2 (n_i - 1))}{n-k}$$

40

Die Mittelwerte \bar{x}_i werden nach absteigender Größe geordnet und die Mittelwertsdifferenzen anhand des LSD-Kriteriums auf Signifikanz geprüft. Nicht-signifikante Unterschiede werden durch Unterstreichung der Mittelwerte mit einer gemeinsamen Linie kenntlich gemacht.

45

Zur Gesamtbeurteilung des Primärwaschvermögens wird der Test nach Wilcoxon-Wilcox (multiple

(1) Lothar Sachs, Angewandte Statistik, 4. Auflage, Springer-Verlag, 1973, S. 219-221

50

(2) ibid., S. 57, 58

(3) ibid., S. 394; Tabellen auf S. 116-124

55

(4) ibid., S. 63, 386-389

(5) ibid., S. 426-429

Mittelwertvergleiche anhand von Rangzahlen) (5) durchgeführt. Für jede Anschmutzung wird bezüglich der 8 Rezepturen eine Rangordnung von 1-8 (gleiche Mittelwerte erhalten eine "mittlere" Rangzahl) aufgestellt und die Einzelränge für jede Rezeptur addiert. Die Differenzen dieser Rangsummen werden durch Vergleich mit tabellierten Werten (5 %-Niveau) auf Signifikanz hin untersucht.

5 Im Primärwaschvermögen (Tabelle 2 und 3) und bis auf die Rezepturen 4 und 7 mit der PAS VZ = 9 keine Unterschiede feststellbar. Dies ist ein Hinweis auf die bekannte Tatsache, daß die Hauptwirkung der PAS bzw. der Polymere allgemein schwerpunktmäßig in der Verbesserung der Waschmittel, hinsichtlich des Sekundärwaschvermögens liegt.

10 In der Vergrauung (Tabelle 4) zeigt sich eine deutliche Abstufung im Wirkungsspektrum der PAS. Überraschenderweise stellt man fest, daß sich mit Polymermischungen signifikant bessere Weißgrade erzielen lassen als mit den einzelnen PAS, vor allem gegenüber den beiden handelsüblichen Produkten (Rezepturen 1 und 8). Dieses Verhalten weist eindeutig auf synergische Effekte hin, die nur bei den Mischungen wirksam werden.

15 Dieses Verhalten spiegelt sich ebenfalls in den Differenzen zwischen der 10. und der 25. Wäsche wieder. Mischungen aus PAS weisen eine deutliche Zurücknahme des Weißgrades auf, die einzelnen PAS dagegen eine leichte Abnahme.

20 Der angesprochene Synergismus wirkt sich in ausgeprägter Form bei den Inkrustationswerten aus. Vor allem die erfindungsgemäße Mischung der Rezeptur 6 aus 50 Teilen PAS VZ = 100 (Beispiel 1) und 50 Teilen PAS VZ = 24 (Beispiel 2) führt besonders an dicht gewebtem Baumwollgewebe zu einer signifikanten Absenkung der Inkrustationswerte. Unerwartet hoch sind die Werte mit der PAS VZ = 9 (siehe Rezeptur 4 und 7). Dies deutet auf eine untere Grenze für den optimalen VZ-Bereich für die niedermolekulare PAS-Komponente in PAS-Mischungen hin.

25 Tabelle 1

Rezepturen der Testwaschmittel 1 - 8
(Angaben in Prozent)

30	Aklylbenzolsulfonat	3,5
	Alkylsulfat C ₁₅ /C ₁₈	3,5
	Na-Toluolsulfonat	0,8
	Talgalkohol 5 EO	2,0
	Oxoalkohol 9 EO, C ₁₃ /C ₁₅	2,0
35	Talgseife	2,0
	Behenseife	2,0
	Talgalkohol	0,5
	Zeolith A	26,3
	Polymer*)	2,0
40	Na-Disilikat	6,0
	Na-Perborattetrahydrat	19,0
	CMC	1,5
	EDTA	0,2
	ENZYM (Protease)	0,2
45	Opt. Aufheller	0,2
	Na-Sulfat	10,5
	Wasser	9,2

*) Polymer

Nr. 1: PAS aus Beispiel 1, VZ = 100, Handelsprodukt

50 Nr. 2: PAS, VZ = 60

Nr. 3: PAS aus Beispiel 2, VZ = 24

Nr. 4: PAS, VZ = 9

Nr. 5: Mischung aus 50 Teilen PAS VZ = 100 und 50 Teilen PAS VZ = 60

Nr. 6: Mischung aus 50 Teilen PAS VZ = 100 und 50 Teilen PAS VZ = 24

55 Nr. 7: Mischung aus 50 Teilen PAS VZ = 100 und 50 Teilen PAS VZ = 9

Nr. 8: Handelsübliches Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisat, VZ = 44

Tabelle 2
 Primärwaschvermögen
 Weißgrad nach Berger, Δ -Werte

Rezeptur	1	2	3	4	5	6	7	8	S_{IN}^2	LSD
Anschmutzung	$\bar{x}_1 \pm S_1$	$\bar{x}_2 \pm S_2$	$\bar{x}_3 \pm S_3$	$\bar{x}_4 \pm S_4$	$\bar{x}_5 \pm S_5$	$\bar{x}_6 \pm S_6$	$\bar{x}_7 \pm S_7$	$\bar{x}_8 \pm S_8$		
EMPA-Standard	53,2 5,36	45,8 4,46	51,4 3,05	29,3 3,34	46,3 4,77	43,4 5,48	27,2 6,69	49,9 6,70	30,28	5,18
WFK-Tee	115,0 3,03	112,8 1,18	120,3 5,91	78,1 8,46	99,6 8,51	101,2 8,14	78,5 7,41	94,4 4,72	41,62	6,07
WFK-Hautfett	89,4 2,35	79,5 5,75	86,0 2,98	67,9 4,57	90,1 7,38	91,7 6,80	53,2 4,14	95,9 4,95	26,34	4,83
EMPA-Rotwein	76,1 3,80	72,7 5,22	81,1 5,02	63,2 8,83	72,8 5,70	72,9 9,42	63,4 12,27	68,2 3,31	53,45	6,88
EMPA-Schwefels.	11,8 1,18	12,4 2,25	12,9 0,81	11,0 1,62	13,1 1,66	10,2 1,16	8,6 1,93	10,6 1,01	2,32	1,44

$n_i = 9, n = 72, k = 8, n-k = 64, F_1; 64; 0,05 = 3,99$

Rangfolge nach LSD

EMPA-Standard 1-3-8-5-2-6-4-7
 WFK-Tee 3-1-2-6-5-8-7-4
 WFK-Hautfett 8-6-5-1-3-2-4-7
 EMPA-Rotwein 3-1-6-5-2-8-7-4
 EMPA-Schwefels. 5-3-2-1-4-8-6-7

Tabelle 3

5
Gesamtergebnis des Primärwaschvermögens
(Test nach Wilcoxon-Wilcox)

10	Rezeptur	1	2	3	4	5	6	7	8
	Anschmutzung								
	EMPA-Standard	1	5	2	7	4	6	8	3
15	WFK-Tee	2	3	1	8	5	4	7	6
	WFK-Hautfett	4	6	5	7	3	2	8	1
	EMPA-Rotwein	2	5	1	8	4	3	7	6
20	EMPA-Schwefels.	4	3	2	5	1	7	8	6
	Rangsumme	13	22	11	35	17	22	38	22

25

Differenz D	1	5	2/6/8	4	7	
30	3	2	6	11	<u>24</u>	<u>27</u>
	1		4	9	22	<u>25</u>
	5			5	18	21
	2/6/8				13	16
35	4					3

40 Die unterstrichenen Werte sind größer als der Tafelwert $D_{n=s;k=8;\alpha=0,05}=23,5$, damit Bedingung der Signifikanz erfüllt.

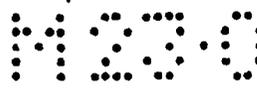
Rangfolge

3-1-5-2/6/8-4-7

45

50

55



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 4
Vergraunung
Weißgrad nach Berger, Δ -Werte

	$\bar{x}_1 \pm s_1$	$\bar{x}_2 \pm s_2$	$\bar{x}_3 \pm s_3$	$\bar{x}_4 \pm s_4$	$\bar{x}_5 \pm s_5$	$\bar{x}_6 \pm s_6$	$\bar{x}_7 \pm s_7$	$\bar{x}_8 \pm s_8$	S_{IN}^2	ISD
Baumwolle										
10. Wäsche	25,2 0,36	25,6 0,12	26,5 0,06	20,7 0,18	24,2 0,36	24,9 0,10	21,8 0,16	26,3 0,00	0,043	0,36
25. Wäsche	25,1 0,40	25,2 0,32	24,8 0,15	25,0 0,63	27,3 0,12	28,0 0,15	26,4 0,32	25,9 0,25	0,11	0,57
Differenz*)	- 0,4 %	- 1,6 %	- 6,9 %	+ 17,2 %	+ 11,3 %	+ 11,1 %	+ 17,4 %	- 1,5 %		
10./25. Wäsche										

*) Die Differenz bezieht sich auf den 25. Wäsche-Wert

Rangfolge
25. Wäsche 6-5-7-8-2-1-4-3

Tabelle 5
Inkrustation
(Glühverlust in Prozent)

	1	2	3	4	5	6	7	8
Baumwolle								
10. Wäsche	2,5	2,3	2,3	3,1	2,4	1,5	3,6	2,4
25. Wäsche	3,8	4,2	4,4	6,8	3,8	2,7	6,6	4,0
Frottée								
10. Wäsche	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,3	1,9	1,7
25. Wäsche	4,0	4,3	4,3	4,3	3,8	3,5	4,4	4,3

Ansprüche

1. Phosphatfreier Waschmittelbuilder, bestehend aus einem wasserunlöslichen, zum Binden von Calciumionen befähigtem Silikat sowie einem Gemisch zweier verschiedener Acrylsäurepolymerisate, die eine unterschiedliche Viskositätszahl aufweisen.
2. Phosphatfreier Waschmittelbuilder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Acrylsäurepolymerisate aus zwei Homopolymeren besteht.
3. Phosphatfreier Waschmittelbuilder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Acrylsäurepolymerisate aus einem, Homopolymerisat und einem Copolymerisat besteht.
4. Phosphatfreier Waschmittelbuilder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylsäurepolymerisate eine Viskositätszahl von 15 bis 60 und von 80 bis 200 aufweisen.