

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 609 777 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94101210.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/37**, C11D 11/00,
C11D 11/02

(22) Anmeldetag: **27.01.94**

(30) Priorität: **05.02.93 DE 4303320**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.94 Patentblatt 94/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

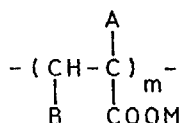
(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Ragnetti, Maurizio, Dr.**
Walluferstrasse 30
D-55246 Mainz-Kostheim (DE)
Erfinder: **Leonhardt, Wolfgang, Dr.**
Röderbergweg 41
D-60314 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Arnoldi, Detlef, Dr.**
Südtiroler Ring 37
D-67273 Weisenheim am Berg (DE)
Erfinder: **Lortz, Beata-Maria, Dr.**
Feldstrasse 9
D-63607 Wächtersbach (DE)

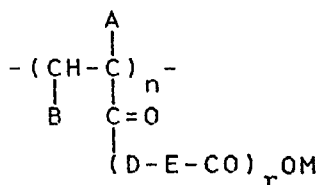
(54) **Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutztragevermögen, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung eines geeigneten Polycarboxylats hierfür.**

(57) 2.1. Phosphatarme und phosphatfreie Wasch- und Reinigungsmittel benötigen neben dem Hauptbuilder Zeolith A noch sogenannte Cobuilder, die die Wirksamkeit der Waschmittel erhöhen. Durch Einsatz eines neuen Cobuilders sollen die sekundären Wascheffekte wie Vergrauung und Inkrustierung vermindert werden.

2.2. Das neue Waschmittel enthält neben den üblichen Komponenten wie Tensid, calciumbindendes Silikat, etc. mindestens 1 Gew.-% eines Polycarboxylats mit der schematischen Struktur (X, Y, Z), worin X für



Y für



und Z für

-(F)_q-

steht. Diese Carboxylate lassen sich aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels

oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellen. Die neuen Waschmittel zeigen gegenüber herkömmlich verwendeten Cobuildern Verbesserungen in allen wesentlichen Waschmitteleigenschaften.

2.3. Waschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Flüssigwaschmittel, Kompaktwaschmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vorzugsweise phosphatarmes oder -freies, zeolithhaltiges Waschmittelsystem, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung eines geeigneten Polycarbonats hierfür.

Die Entwicklung der Waschmittelbuilder ist in den letzten Jahren allgemein durch eine Ausbreitung phosphatfreier Waschmittel beeinflusst worden. Als häufigster Builderersatz für Phosphat wird Zeolith A eingesetzt. Bedingt durch die langsamere Austauschkinetik des Zeoliths gegenüber Ca-Ionen benötigen phosphatfreie pulverförmige und flüssige Wasch- und Reinigungsmittel neben dem Hauptbuilder Zeolith A noch sogenannte Cobuilder, wie z. B. Soda, Polycarboxylate, NTA, Silikate oder Hydroxycarboxylate.

Gebräuchliche Builderadditive sind zur Zeit polymere Carbonsäuren und deren Salze. Bevorzugt im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel sind z. B. Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate auf Basis von Acrylsäure mit Maleinsäure wie sie z. B. in den Auslegeschriften 20 25 238, 20 44 601, im EP 0 137 669 oder DE 36 04 223 A1 beschrieben werden.

Diese Produkte tragen zur Waschwirkung der Waschmittel bei, indem sie das Schmutztragevermögen verbessern:

Sie verhindern zum einem, daß der Schmutz wieder auf die Wäsche aufzieht und sich störend durch eine Vergrauung der Textilien auswirkt und zum anderen reduzieren sie die Ablagerung anorganischer Salze (Inkrustierung) auf denselben.

Polycarboxylate in Verbindung mit Zeolithen oder Schichtsilikaten sind u. a. aus der EP 0 401 780 bekannt.

Es hat sich zwar gezeigt, daß durch die marktgängigen Produkte der Polycarboxylate die sekundären Wascheffekte Vergrauung und Inkrustierung vermindert werden konnten, jedoch ist eine weitere Optimierung dieser Cobuilder anzustreben, um die Wirksamkeit der Waschmittel zu erhöhen und damit gleichzeitig die Gebrauchseigenschaften der Textilien weiter zu verbessern.

Aufgabe ist ein phosphatarmes oder -freies, zeolithhaltiges Waschmittelsystem mit verbessertem Cobuilder.

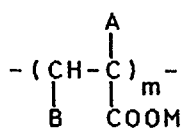
Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Waschmittelsystem gemäß Anspruch 1.

Das neue Waschmittelsystem enthält neben einem Calciumionen-bindenden Silikat mindestens ein (Co-)polymer, bevorzugt aus Acrylsäure und Acrolein. Zur Erfindung gehört auch die Verwendung dieser Substanzen in phosphatfreien oder phosphatreduzierten pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

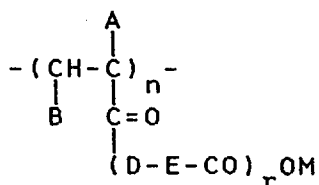
Das erfindungsgemäße Waschmittel enthält

35	Tensid	5 - 40 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
	weitere Silikat	0 - 30 Gew.-%
	Carbonat	0 - 30 Gew.-%
	organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
40	Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
	Phosphat	0 - 30 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
	Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
45	optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
	Enzym	0 - 30 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
	Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
	Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%,

wobei mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat mit der schematischen Struktur (X,Y,Z) ist, worin X für



Y für



und Z für

-(F)_q-

steht, worin

A = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;B = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁₋₆ Alkyl, linear bzw. verzweigt;

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch {CH₂-CH₂-O}-₂₋₄M;

r = 1 - 5;

ist und

m = 0 - 99,5 Mol %

n = 0,5 - 100 Mol %

q = 0 - 99,5 Mol %

wobei m + n + q = 100 Mol %

bedeutet.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch wie folgt definiert werden:

Tensid	5 - 40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
weiteres Silikat	0 - 30 Gew.-%
Carbonat	0 - 30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
Phosphat	0 - 30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
Enzym	0 - 30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%,

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder

ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist

und/oder wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs $-C(O)-O[-CH_2-CH_2-C(O)O]_nR'$ hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht

und/oder wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat insbesondere auf einmal oder unmittelbar aufeinanderfolgend mit mehreren, insbesondere allen weiteren der o. g. Komponenten ggf. unter Zusatz von H_2O vermischt und ggf. getrocknet wird.

Bevorzugt enthält das oben beschriebene erfindungsgemäße Waschmittel neben den genannten Komponenten mindestens eine der folgenden Komponenten in der folgend angegebenen Menge

15	Tensid	7 - 30 Gew.-%, insbesondere 10 - 20 Gew.-%
	Polycarboxylat	2 - 10 Gew.-%
	weiteres Silikat	3 - 15 Gew.-%
	Carbonat	3 - 15 Gew.-%
	organischer Komplexbildner	0,5 - 5 Gew.-%
	Phosphonat	0,1 - 1 Gew.-%
20	Phosphat	0 - 5 Gew.-%, insbesondere 0 - 1 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	2 - 10 Gew.-%
	Bleichmittel	10 - 25 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	2 - 8 Gew.-%
	optische Aufheller	0,1 - 0,3 Gew.-%
25	Enzym	0,3 - 1 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0,5 - 1,5 Gew.-%
	Entschäumer	0 - 3,5 Gew.-%
	Füllstoff	0 - 20 Gew.-%.

Als Kompaktwaschmittel enthält die Zusammensetzung jeweils 2 - 8 Gew.-% an Polycarboxylat und Bleichmittelaktivator.

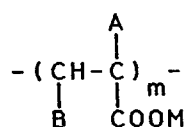
Wenn die Waschmittelzusammensetzung eine Formulierung als Flüssigwaschmittel ist, dann enthält sie

35	anionische Tenside	5 - 15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	10 - 20 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10 - 25 Gew.-%
	Polycarboxylat	1 - 5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
40	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
	Cobuilder	0 - 8 Gew.-%
	Lösevermittler	0 - 30 Gew.-%
	Wasser	0 - 50 Gew.-%.

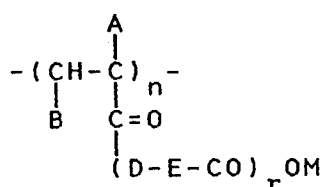
Für eine Formulierung als Feinwaschmittel enthält die Waschmittelzusammensetzung

50	anionische Tenside	5 - 15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	1 - 10 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10 - 50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1 - 5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
	Carbonat	0 - 20 Gew.-%.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Polycarboxylats der schematischen Struktur (X,Y,Z), worin X für



Y für



und Z für

-(F)_q-

steht, worin

A = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁₋₆ Alkyl, linear bzw. verzweigt;

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch -(CH₂-CH₂-O)-₂₋₄M;

r = 1 - 5;

ist und

m = 0 - 99,5 Mol %

n = 0,5 - 100 Mol %

q = 99,5 Mol %

bedeutet, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

Die Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung ist ebenfalls Teil der Erfindung.

Schließlich gehört zur vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und

a) einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs -C(O)-O[-CH₂-CH₂C(O)O]_xR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und x = 1-5 ist, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung,

und/oder

b) wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

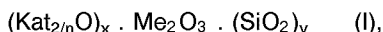
Zur Erfindung gehört auch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen, bei dem die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch Aufsprühen miteinander homogen vermischt werden. Alternativ können wasser- und hitzeunempfindliche Komponenten zuerst mit Wasser zu einem Slurry verarbeitet und anschließend sprühgetrocknet werden; die restlichen Komponenten werden - wie oben ausgeführt - nachgemischt.

Insbesondere bei Kompaktwaschmitteln werden die Komponenten vorteilhaft durch Zwangsmischung agglomeriert oder extrudiert.

Die Flüssigwaschmittel werden durch Mischen mit einer entsprechenden Menge an Lösevermittler oder an Wasser hergestellt und ggf. konzentriert.

5 Alle Einzelkomponenten der Zusammensetzung können als Reinsubstanz bzw. als Gemisch entsprechender Komponenten vorliegen. Als calciumbindendes Silikat kommen bevorzugt wasserunlösliche Substanzen, insbesondere Zeolithe zum Einsatz.

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

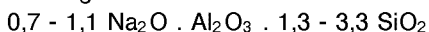


15 in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten, einsetzen.

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 20 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 25 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.

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



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

35 a) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$

b) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4 - 3,3 \text{ SiO}_2$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch 40 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. 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; 45 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 50 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 Suspen-

sionen 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 calciumbindendes Silikat pulverförmiger Zeolith, insbesondere des Typs A, vorteilhaft 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 Teilchenverteilungskurven 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 Polycarboxylate können sowohl als Säure als auch als Salz bzw. als teilneutralisierte Substanz verwendet werden; als Gegenionen eignen sich Metallionen sowie stickstoffhaltige Kationen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate der Struktur (X,Y,Z) sind bevorzugt Copolymere aus Acrylsäure und Acrolein. Die Verteilung der Monomeren im Polymer ist üblicherweise statistisch (random), die Endgruppen des Polymers (X,Y,Z) sind üblicherweise die unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen entstehenden. Das copolymerisierbare Monomer F wird vorteilhaft so gewählt, daß es die Cobuilderwirkung des gesamten Polymer nicht beeinträchtigt. Geeignete Monomere F sind

- monoethylenisch ungesättigte, carboxylgruppenfreie Monomere. Z. B. Hydroxy(meth)acrylate mit $(CH_2)_xOH$ als Estergruppe, wobei $x = 2-4$ ist. (Meth)acrylamid, (Meth)acrylonitril, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 2-(meth)-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Allylalkohol, Vinylglykol, Vinylacetat, Allylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-vinylimidazolin, 1-Vinyl, -2-methyl-2-imidazolin. Ester der (Meth)acrylsäure mit 1 - 8 C-Atome im Alkoholrest wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat evtl. mit Alkohol- bzw. mit Aminogruppen funktionalisiert, Ethylen, Propylen, Methylvinylether, Ethylvinylether, Styrol und alphaMethylstyrol. Alle monomeren Säure und Basen können evtl. auch als Salze verwendet werden.
- Mehrfachethylenisch ungesättigte Monomere. Z. B. Ester aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol bzw. Hexandiol mit (Meth)acryl-, Malein- bzw. Fumarsäure, Ester aus Polyethylenglykol bzw. Copolymeren aus Ethylen- und Propylenglykol mit (Meth)acrylsäure, Maleinsäure bzw. Fumarsäure, zwei- bis dreifach mit (Meth)acryl- bzw. Maleinsäure veresterte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan, mindestens zweifache Ester aus (Meth)acryl- bzw. Maleinsäure und Glycerin bzw. Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Polyethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropandiallylether, Butandioliallylether, Pentaerythrittrialylether, Divinylharnstoff.

Unter die Monomere F fallen auch solche Polymerbausteine, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen chemisch modifiziert wurden.

Für die Komponente Y eignen sich zum einen monoethylenisch ungesättigte Aldehyde wie Acrolein und Methacrolein, die während der Polymerisation zur entsprechenden Säure oxidiert werden, sowie monoethylenisch ungesättigte Ester oder höhere Veresterungshomologe sowie Amide, die dem Strukturelement Y entsprechen.

Für die Komponente X eignen sich monoethylenisch ungesättigte C_3 bis C_8 Mono- bzw. Dicarbonsäuren, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure sowie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Crotonsäure. Auch geeignet sind die aus diesen Verbindungen abgeleiteten Ester sowie Amide, die dem Strukturelement X entsprechen.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Polycarboxylate sind polymere Cobuilder, die 0,5 - 100 Mol-% der Monomerstruktur $-(CH_2-CH-COOR)-$ beinhalten, wobei $R = CH_2-CH_2-COOR'$ und $R' = H$ bzw. R ist, sowie ihre Salzform (z. B. Alkalimetalle sowie Ammoniumverbindungen sind als Gegenion geeignet).

Zur quantitativen Bestimmung dieser esterhaltigen Seitenketten, die besonders durch die Verwendung von Acrolein als Monomer zu entstehen scheinen, eignet sich das 1H -NMR.

In Fig. 1 ist ein 1H NMR-Spektrum eines Copolymerisats aus 80 % Acrolein und 20 % Acrylsäure in D_2O dargestellt. Das Spektrum wurde an einem Bruker AMX 500 Spektrometer bei 500,13 MHz aufgenommen. Durch Dialyse mittels einer semipermeablen Membrane mit Trenngrenze bei 2.000 g/mol (Eichung über Polyoxyethylen) können alle niedermolekularen Anteile abgetrennt werden. Das NMR-Spektrum des so gereinigten Polymers (Fig. 2) erlaubt die quantitative Erfassung der am Polymer gebundenen Esterstruktur, die durch die eindeutigen Signale bei 4,2 - 4,4 ppm erkenntlich wird.

Das mittlere Molekulargewicht ($\bar{M}_w$) der Copolymere kann sich innerhalb einer breiten Spanne bewegen, wobei zu berücksichtigen ist, daß Moleküle mit zu niedrigem Polymerisationsgrad weniger gute Wascheigenschaften aufweisen, während zu hohe Molekulargewichte unerwünscht verdickend wirken. Somit sind Copolymerisate mit Molekulargewicht zwischen 500 und 500.000 g/mol einsetzbar, bevorzugt aber sind

2.000 bis 100.000 g/mol oder, noch besser, 5.000 bis 50.000 g/mol.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt über, Gelpermeationschromatographie (GPC) an LiChrospher Diol Säulen (Fa. Merck) und mit Phosphatpuffer (pH = 7) als Eluentlösung. Eine Kalibrierung kann am besten mit engverteilter Polyacrylsäure erfolgen. Dabei bewirkt die nicht konstante chemische Zusammensetzung der für dieses Patent interessanten Copolymere einen Fehler in dem Absolutwert des Molekulargewichtes. Diese allgemein bekannte Fehlerquelle kann nicht ohne weiteres beseitigt werden, so daß alle hier gemachten Angaben über das Molekulargewicht als relativ zu der Kalibrierung mit Polyacrylsäure zu verstehen sind.

Verwendbar sind grundsätzlich auch Mischungen von Polymeren, sowohl mit unterschiedlicher Zusammensetzung als auch mit gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Molekulargewichten.

Die Acrylsäurepolymerisate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Hilfreiche Hinweise dazu sind in "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", J. W. Nemec und W. Bauer jr, und in "Radical Polymerisation", C. H. Bamford, in jew. Vol. 1 und 13 der "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, New York 1990 zu finden. Derartige Verfahren sind auch 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 (Co)polymerisate kann durch alle üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren geschehen. Beispielsweise werden folgende Herstellmethoden genannt: Lösungspolymerisation, wobei die Monomere in Wasser oder in anderem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit eventuellen Zusätzen von niedermolekularen organischen und/oder anorganischen Verbindung gelöst werden. Fällungspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomere mindestens zum Teil löslich und die Polymere nicht löslich sind. Emulsions- und Suspensionspolymerisation in solchen Lösungsmitteln, in denen die Monomere nicht löslich sind und die Emulsionen bzw. Suspensionen durch Zusatz von nieder- und/oder hochmolekularen Substanzen stabilisiert werden.

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

Bevorzugt wird jedoch die Lösungspolymerisation in Wasser, wie im nachfolgenden Text beschrieben wird.

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 im gewählten Lösungsmittel bzw. in den Monomeren aufweisen, als auch mehr-komponentige Redoxinitiatoren geeignet. Bevorzugt sind jedoch wasserlösliche Substanzen wie Wasserstoffperoxid sowie Peroxodisulfate der Alkalimetalle oder des Ammoniums.

Die Polymerisationstemperatur wird zusammen mit der Initiatormenge benutzt, um das Molekulargewicht des gewünschten Polymerisats zu steuern. Sie liegt zwischen 30 und 180 °C, wobei es von Vorteil ist, sie zwischen 60 und 130 °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. Geeignet sind z. B. Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure sowie deren Ester und 2-Mercaptoethanol.

Ähnliche Polymere sind aus der DE 23 54 432 C3 und der hierin erwähnten Literatur bekannt. Gemäß dieser Schrift werden jedoch mit Zeolithen solche Waschmittelpolymere eingesetzt, die ausschließlich Carboxylgruppen, Aldehydogruppen, Alkohole und Vinylgruppen enthalten. D. h. die Polymere wurden teils einer Cannizzaro-Reaktion unterworfen und allgemein unter solchen Reaktionsbedingungen hergestellt, bei denen bei der Acroleinpolymerisation keine Estergruppen, dafür aber Alkoholgruppen entstehen. Auch bei den aus der DE-OS 24 08 873 bekannten wasserlöslichen, praktisch unvernetzten Polycarbonsäuren handelt es sich um solche Polymere.

Tenside vermitteln via Benetzung und Umnetzung die angestrebte Reinigungswirkung und gewährleisten durch orientierte Adsorption an Pigmentschmutz und durch Solubilisierung von löslichen Verunreinigungen das Schmutztragevermögen, das durch andere Inhaltsstoffe weiter ausgeprägt wird.

Typisch für Waschmittelrezepturen sind immer Tensidkombinationen, da Mischungen unterschiedlicher grenzflächenaktiver Stoffe synergistische Wirkung zeigen, d. h. ein gegenüber der Addition der Einzeleffekte erhöhtes Leistungsvermögen (performance).

Sehr leistungsfähige synergistische Tensidkombinationen erhält man aus linearen Alkylbenzolsulfonaten und Fettalkoholpolyglykolethern. Für niedrige Waschttemperaturen (30 bis 60 °C) werden zur Schaumregulierung länger-kettige Seifen durch maßgeschneiderte Siliconöle ersetzt.

Ein Teil der Alkylbenzolsulfonate kann durch Alkylsulfate ersetzt werden, die zudem ein günstigeres anaerobes Abbauverhalten zeigen. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern gibt es Alternativen für den hydrophoben Molekülteil, der entweder auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Fettalkohole im engeren Sinne) oder petrochemisch (Oxo- oder Ziegler-Alkohole) zugänglich ist. Die neue Tensidklasse der Alkylpolyglykoside, Repräsentanten der Nonionics "ohne Ethylenoxid", die ausschließlich auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe Fettalkohole (Fette und Öle) und Stärke bzw. Zucker zugänglich sind, werden derzeit insbesondere für Flüssigwaschmittel eingesetzt. Bei den Fettalkoholpolyglykolethern geht der Trend zu den niedriger ethoxylierten Produkten, welche das Auswaschen von Fettverschmutzungen besonders bei niedrigen Temperaturen verbessern.

Als Bleichsysteme werden in Waschmitteln insbesondere Produkte zur oxidativen Entfernung farbiger Verunreinigungen eingesetzt. Der generelle Trend, bei niedrigerer Temperatur zu waschen, sowie die Zunahme des Anteils an gegenüber Baumwolle oder Leinen temperaturempfindlicheren Mischgeweben machen den Einsatz von Bleichaktivatoren nötig, da Natriumperborat erst oberhalb 60 bis 70 °C wirksam ist.

Die aktivierte Bleiche bei oder unter 60 °C beruht - bei Einsatz von N-Acetylverbindungen als Bleichmittelaktivatoren - auf der Bildung des Peressigsäure-Anions in der Waschflotte, das ein höheres Oxidationspotential als das durch Hydrolyse aus Perborat freigesetzte Perhydroxid-Anion hat.

Zur Übertragung der Acetylgruppe auf das Perhydroxid-Anion eignen sich N,N,N',N'-Tetraacetylenhydramin (TAED) und das 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT). DADHT ist bei niedrigen Waschttemperaturen etwas leistungsfähiger als TAED und hat zudem den Vorteil, daß im Unterschied zum TAED alle im Molekül verfügbaren Acetylgruppen in der Bleiche verwertet werden (im TAED nur zwei von vier)

Das Peressigsäure-Anion ist gegenüber hydrophilen, bleichbaren Flecken am wirksamsten. Auch langkettige Diperoxycarbonsäuren sind vor allem bei niedrigeren Temperaturen effektiv wie z. B. Dodecan-1,12-dipärsäure. Ein Einsatz von Alkanoyloxy-benzolsulfonaten (AOBS) mit Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₀ ist ebenso wie Nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS) vorteilhaft. In dem in der Waschflotte aus NOBS und Perborat gebildeten Nonan-1-pärsäure-Anion (p-Hydroxybenzolsulfonat als Abangsgruppe) halten sich Hydrophilie und Lipophilie eine so gute Balance, daß das Bleichvermögen trotz der gegenüber dem TAED-System geringeren Aktivsauerstoffwerte in der Flotte insgesamt vergleichbar gut ist. Außerdem ist NOBS stickstofffrei.

Insbesondere in Kompaktwaschmitteln wird Natriumperborat-tetrahydrat durch das Monohydrat ersetzt.

Aus ökologischen Gründen (Minderung der Bor-Belastung der Gewässer) kann das Perborat durch Percarbonat substituiert werden, was jedoch wegen dessen mangelnder Stabilität in Waschmitteln bisher problematisch ist.

Auch Natriumperborat muß stabilisiert werden. Vor allem soll die durch Schwermetalle, besonders Kupfer-Ionen, verursachte radikalische Zersetzung vermieden werden, als deren Folge auch Faserschädigungen auftreten können. Die dafür früher üblichen Komplexbildner, wie EDTA, sind inzwischen wegen mangelnder biologischen Abbaubarkeit aus den Formulierungen weitgehend ersetzt. Alternativen sind z. B. bestimmte Eiweißhydrolysate, deren Biuretstrukturen für die Komplexierung von Kupfer besonders geeignet sind. Als Stabilisatoren dienen in vielen Fällen noch Phosphonate.

Enzyme sind fast unverzichtbare Inhaltsstoffe in Universalwaschmitteln und in vielen anderen Formulierungen für das Waschen und Reinigen. Eingesetzt werden Pankreatin (Trypsin), Proteasen, Amylasen, Cellulasen und Lipasen.

Proteasen bauen - meist hochmolekulare - Eiweißverschmutzungen, wie Blut- und Eiflecken, ab, die durch Tenside allein von der Faser nicht gelöst werden können. Die meist mit Proteasen gemeinsam eingesetzten α -Amylasen dienen sowohl dem Abbau des stärkehaltigen Schmutzes als auch der Spaltung der durch Stärke selbst sowie deren Abbauprodukte, die Dextrine, vermittelten klebstoffartigen Bindung zwischen Faser und Partikelschmutz.

Die Cellulasen (celluloseabbauende Enzyme) ermöglichen nicht nur die Reinigung, sondern auch das "Erweichen" und eine Farbauffrischung von Baumwolltextilien.

Lipasen, also fettsplattende Enzyme, haben Bedeutung für die Verstärkung der Waschkraft. Sie können vor allem dazu beitragen, einen erhöhten Tensideinsatz bei niedrigen Waschttemperaturen in Grenzen zu halten.

Optische Aufheller, auch (Fluoreszenz)-Weißtöner (fluorescent whitening agents, FWA) genannt, absorbieren den für das menschliche Auge nicht sichtbaren UV-Anteil des Sonnenlichts im Wellenlängenbereich um 350 nm und emittieren blaue (je nach Struktur auch blaugrüne) Fluoreszenzstrahlung um 440 nm (500 nm). Die Fluoreszenzstrahlung der z. B. auf textile Fasern aufgezogenen Weißtöner addiert sich zum reflektierten sichtbaren Licht, sodaß nicht nur ein etwaiger Gelbstich eines an sich weißen Gewebes, wie er nach mehrfacher Nutzung und Reinigung auftreten kann, wieder zu Weiß "ergänzt", sondern insgesamt

auch ein intensiveres, ein "strahlenderes" Weiß erzielt wird.

Insbesondere Stilbenderivate sind geeignet. Daneben spielen noch Cumarin- und Chinolon- (Carbostyryl-) sowie 1,3-Diphenylpyrazolin-Strukturen, Naphthalindicarbonsäure- und Zimtsäure-Derivate sowie Kombinationen von Benzoxazol- oder Benzimidazol-Strukturen mit konjugierten Systemen eine bestimmte Rolle.

5 Jüngst werden in Waschmitteln auch Polymere eingesetzt, welche die Farbübertragung von einem Gewebe auf ein anderes verhindern. Dafür eignen sich vor allem spezielle Polyvinylpyrrolidone und Homopolymere des Vinylimidazols. In Universalwaschmittel-Formulierungen, die Farbübertragungsinhibitoren enthalten, wird dafür auf Bleichsysteme und auf Weißtöner meist verzichtet.

Carbonat wie Soda dient der Verstärkung der Waschwirkung (Alkalireserve).

10 Füllstoffe, wie z. B. Natriumsulfat, können zur Verbesserung der Handhabbarkeit und Rieselfähigkeit zugegeben werden.

Weiteres Silikat, z. B. Wasserglas, wirkt als Korrosionsinhibitor; oder z. B. Magnesiumsilicat, wirkt (wie Phosphonat) als Stabilisator. Amorphe und kristalline Disilikate können aber neuerdings auch Einsatz als Cobuilder und in Spezialwaschmittel als Hauptbuilder finden.

15 Hydroxycarbonsäuren können als Cobuilder neben Polymer und Zeolith A eingesetzt werden und zwar übernehmen sie eine sogenannte Carrier-Funktion für Ca-Ionen.

Vergrauungsinhibitoren suspendieren den abgelösten Schmutz in der Waschflotte.

Phosphate können als Hauptbuilder neben Zeolith A in p-reduzierten Formulierungen eingesetzt werden bzw. in geringeren Mengen übernimmt Phosphat als Carrier Cobuilderfunktion im Waschmittel.

20 Lösevermittler finden bevorzugt Einsatz in flüssigen Waschmitteln. Geeignet sind z. B. Polyethylen-glykole mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und molarer Masse zur Mischung mit Tensiden, Alkohol oder Wasser.

Desweiteren können noch übliche oder neuere Komponenten in den Waschmittelzusammensetzungen enthalten sein, wie z. B. Farbstoffe, Parfümöle, Weichmacher oder die oben beschriebenen Farbübertragungsinhibitoren.

25 Die Erfindung wird im folgenden an Hand von Beispielen und Figuren näher ausgeführt.

Es zeigen

- 30 Fig. 1 ein NMR-Spektrum eines erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren;
- Fig. 2 ein NMR-Spektrum des Polymeren aus Fig. 1 nach Dialyse;
- Fig. 3 Vergrauungswerte nach der 10. Wäsche;
- Fig. 4 Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche;
- Fig. 5 Inkrustationswerte nach der 10. Wäsche;
- 35 Fig. 6 Inkrustationswerte nach der 25. Wäsche;
- Fig. 7 Vergleichende Waschversuche ohne Zeolith, Vergrauungswerte nach der 10. Wäsche;
- Fig. 8 Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche;
- Fig. 9 Inkrustationswerte nach der 10. Wäsche; und
- 40 Fig. 10 Inkrustationswerte nach der 25. Wäsche.

Herstellung der Polycarboxylate

Beispiel 1

45 In einem mit Kühler, Rührer und Temperiervorrichtungen ausgestatteten Reaktor werden 720 Gewichtsteile VE-Wasser und 424 Teile H₂O₂ (50 %) vorgelegt und auf 70 °C aufgeheizt. Unter starker Rührung werden durch getrennte Leitungen 950 Teile Acrolein, 245 Teile Acrylsäure und 424 Teile 50 %iges H₂O₂ vier Stunden lang gleichzeitig dosiert. 105 Minuten nach Zuleitungsanfang beginnt die Dosierung von insgesamt 1000 Teilen VE-Wasser, die zu 300 Teile/Stunde hereinfließt.

50 Nach sieben Stunden Gesamtreaktionszeit wird die Temperatur für eine dreistündige Nachreaktion auf 95 °C gebracht.

Nach Abkühlung wird der Reaktorinhalt durch NaOH-Lösung auf pH 7 - 9 eingestellt.

Dabei entsteht eine 35,1 %ige Polymerlösung mit einer Viskosität von 400 mPa.s. Das Polymerisat weist ein mittleres Molekulargewicht von 8000 g/mol auf.

55 Durch 1H-NMR einer dialysierten Probe werden ung. 12 Gew.-% der Struktur -CH₂-CH-(COO-CH₂-CH₂-)_rCOOR'-nachgewiesen.

Beispiel 2

In einem ähnlichen Reaktor wie im Beispiel 1 werden 450 Teile VE-Wasser und 150 Teile 50 %iges H_2O_2 vorgelegt und auf $90^\circ C$ aufgeheizt. Unter starker Rührung werden 525 Teile Acrylsäure, 225 Teile Acrolein und 150 Teile 50 %iges H_2O_2 drei Stunden lang in den Reaktor geleitet. Danach wird die Temperatur auf $97^\circ C$ eingestellt und noch fünf Stunden lang nachreagieren lassen. Nach Abkühlung erhält man eine 50,2 %ige Polymerlösung mit einer Viskosität von 1800 mPa.s. Das Polymer besitzt $\bar{M}_w = 25.000$ g/mol. Die Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_rCOOR'$ kann zu ung. 10 Gew.-% durch 1H -NMR nachgewiesen werden.

Beispiel 3

Mit einem ähnlichen Verfahren wie im Beispiel 2 werden als Monomere 600 Teile Acrylsäure und 150 Teile Acrolein verwendet. Die Dosierzeit beträgt 2 h. Die gewonnene 50,5 %ige Polymerlösung besitzt eine Viskosität von 2200 mPa.s. Das Polymer hat ein mittleres Molekulargewicht von 20.000 g/mol. Die Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_rCOOR'$ kann zu ung. 4 Gew.-% durch 1H -NMR nachgewiesen werden.

Beispiel 4

Nach dem Verfahren von Beispiel 2 werden als Monomere 675 Teile Acrylsäure und 75 Teile Acrolein benutzt. Die erhaltene 52,5 %ige Lösung mit einer Viskosität von 6700 mPa.s beinhaltet ein Polymerisat mit $\bar{M}_w = 21.000$ g/mol und ung. 1 Gew.-% der Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_rCOOR'$.

Beispiel 5

In einem Reaktor wie nach Beispiel 1 werden 200 Gew.-Teile VE-Wasser vorgelegt und auf $95^\circ C$ aufgeheizt. Innerhalb von zwei Stunden werden eine Lösung aus 53 Teilen Natriumperoxodisulfat in 320 Teilen VE-Wasser, 510 Teilen β -Carboxyethylacrylat, 90 Teilen Acrylsäure und 320 Teilen VE-Wasser unter starker Rührung gleichzeitig zugeleitet. Anschließend erfolgt 1,5 Stunden lang eine Nachreaktion bei $98 - 100^\circ C$.

Die erhaltene wasserdünne 42,1 %ige Lösung ist trüb und neigt zu Phasentrennung; nach neutraler Einstellung durch 1M NaOH wird eine vollständige Löslichkeit erreicht. Das Polymer besitzt ein $\bar{M}_w$ von 5200 g/mol und beinhaltet laut NMR-Auswertung ung. 85 Gew.-% der Struktur $-CH_2-CH-(COO-CH_2-CH_2-)_rCOOR'$.

Beschreibung der Waschmittelrezepturen

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Anwendung der Copolymere auf Acrylsäure/Acroleinbasis in Waschmitteln, da sie die Nachteile der bekannten Waschmittel wesentlich vermindern. Diese erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten neben den neuartigen Copolymeren auch konventionelle Substanzen, die im folgenden detaillierter beschrieben werden sollen:

A) Tenside

Der Anteil der Tensidkomponente an der Gesamtwaschmittelrezeptur beträgt zwischen 5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7 - 30 Gew.-% und besonders zwischen 10 - 20 Gew.-%. Zum Einsatz kommen sowohl anionische wie auch nichtionische Tenside. Der Anteil der anionischen Tenside sollte mindestens 5 Gew.-% betragen und liegt bevorzugt im Bereich zwischen 5 - 10 Gew.-%. Als anionische waschaktive Substanzen besitzen besonders Sulfate und Sulfonate eine praktische Bedeutung. Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise Alkylbenzolsulfonate vorzugsweise mit geradkettigen Alkylresten, Olefin-, Alkan- oder auch Fettsäureestersulfonate.

Als Tenside vom Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate z. B. aus Kokosfett- oder Talgfettalkoholen zu nennen.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören z. B. Polyethylenoxid-Kondensationsprodukte von primären und sekundären aliphatischen Alkoholen, Alkylphenolen oder auch Alkylpolyglycoside im Bereich zwischen 0 - 20 Gew.-% bevorzugt zwischen 0 - 10 Gew.-%.

B) Builder-Komponenten

Das Waschmittel sollte ein oder mehrere Waschmittelbuilder enthalten.

5 Aus dem Bereich der Ionenaustauscher sind hier vorzugsweise synthetische Natriumaluminiumsilikate vom Zeolith A-Typ zu nennen. Geeignet ist ferner Zeolith NaX oder Zeolith P sowie Mischung aus den genannten Verbindungen. Dieser Waschmittelbestandteil ist in der Rezeptur mit 5 - 50 Gew.-% bevorzugt mit 10 - 30 Gew.-% vertreten.

Die erfindungsgemäßen Polycarboxylate werden im Bereich von 0,1 - 20 Gew.-%, vorteilhaft zu mind.

0,5 Gew.-%, bevorzugt zu mind. 1 Gew.-%, insbesondere jedoch im Bereich von 2 - 10 Gew.-% eingesetzt.

10 Weitere anorganische Builder wie Na- oder K-Carbonat oder Silikate (in kristalliner und amorpher Form) können das Buildersystem ergänzen oder vervollständigen. Beide Substanzarten können je im Bereich zwischen 0 - 30 Gew.-%, bevorzugt aber zwischen 3 - 15 Gew.-% eingesetzt werden.

Auch komplexbildende Substanzen wie Nitrilotriessigsäure, deren Anteil 0 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 % beträgt sowie Di- oder Polyphosphonsäuren im Bereich zwischen 0 - 5 Gew.-% vorzugsweise 0,1 - 1 % oder Derivate der Hydroxycarbonsäuren wie Citrat oder Tartrat im Bereich zwischen 0 - 20 %, bevorzugt zwischen 2 - 10 % sind als Builderkomponenten einsetzbar.

Phosphate können in einem Bereich von 0 - 30 % eingesetzt werden.

C) Bleichmittel/Bleichmittelaktivatoren

20

Bei den in Wasser H_2O_2 liefernden Bleichmitteln haben besonders Natriumperborattetrahydrat bzw. Monohydrat oder gecoatete Percarbonate eine praktische Bedeutung. Sie werden im Bereich zwischen 0 - 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 - 25 Gew.-% eingesetzt.

25 Als Bleichmittelaktivatoren für Perverbindungen sind organische N-Acyl bzw. O-Acylverbindungen wie z. B. TAED von praktischer Bedeutung. Sie werden im Bereich zwischen 0 - 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 - 8 Gew.-% eingesetzt.

D) Enzyme

30

In die Waschmittelrezeptur können weiterhin Enzyme eingearbeitet werden, die für bestimmte Schmutzarten spezifisch sind, beispielsweise Proteasen, Amylasen oder Lipasen. Bevorzugt werden Kombinationen aus

Enzymen mit verschiedener Wirkung eingesetzt. Ihr Anwendungsbereich liegt zwischen 0 - 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0,3 - 1 Gew.-%.

35

E) Optische Aufheller

40 Waschmittel können als optische Aufheller insbesondere Derivate der folgenden Verbindungen enthalten: Stilbene, Biphenylstilbene, Diphenylpyrazoline, Kumin oder Kombinationen aus Benzoxazol oder Benzamidozol. Sie werden im Bereich von 0 - 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich 0,1 - 0,3 % eingesetzt.

F) Zusätzliche Vergrauungsinhibitoren

45 Die Waschmittel können noch zusätzlich Vergrauungsinhibitoren enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Waschlösung suspendieren. Als Beispiel sind hier Methyl- oder Carboxymethylcellulosen zu nennen. Ihr Anteil im Waschmittel kann 0 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 1,5 Gew.-% betragen.

G) Entschäumer

50

Schauminhibitoren werden im allgemeinen in Mengen von 0 - 8 Gew.-% eingesetzt. Gebräuchlich sind hier Seifen, Silikonöle oder auch hydrophobe Kieselsäuren. Bei nichttensidartigen Entschäumern reichen wegen der im Vergleich zu Seifen stärkeren Wirkung allgemein Mengen von 0 - 3,5 Gew.-%.

55 Durchführung von Waschversuchen

Die gute Wirkung der neuen oben beschriebenen Copolymere konnte in vergleichenden Waschttests mit marktüblichen Waschmittelpolymeren festgestellt werden. Bei den Marktprodukten (MP) handelte es sich

um ein Homopolymer (MP1) auf Polyacrylatbasis und einem $\overline{M}_w$ von 120.000 g/mol und einem Copolymer (MP2) auf Basis Acryl/Maleinsäure (etwa 30/70) mit $\overline{M}_w$ = 70.000 g/mol. In diesen Produkten war die Struktur $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n\text{COOH}-$ nicht nachweisbar.

Diese Produkte wurden in vergleichenden Waschttests nach DIN 44983 mit den Copolymeren aus Beispiel 1 bis Beispiel 5 (in den folgenden Abbildungen als B1, B2, B3, B4, B5 beschrieben) getestet.

A) Zusammensetzung der Waschmittel (Gew.-%)

Die in den Waschmitteln eingesetzten Polymere wurden mit NaOH neutralisiert und resultierten in einem Aktivwirkstoffgehalt von 40 - 54 %.

	Aktivgehalt
B1	50,0 %
B2	50,8 %
B3	54,0 %
B4	50,4 %
B5	40,7 %
MP1	40,0 %
MP2	40,0 %

In der Waschmittelrezeptur wurden nur die Polymere variiert, die anderen Waschmittelinhaltsstoffe wurden für jede Rezeptur gleichgehalten. Der Aktivgehalt der eingesetzten Polymere wurde auf 4 % berechnet. Der Ausgleich in der Rezeptur, bedingt durch den unterschiedlichen Feststoffgehalt der Polymere, wurde durch Sulfat erreicht.

Marlon ARL	9,38
Dehydol TA5	0,80
Dehydol LT7	3,20
Edenor HT35	2,80
Blankophor	0,15
Tinopal CBS-X	0,02
Relatin HC-Comp	1,10
Trilon B	0,23
Soda	10,00
Perborat4H2O	20,00
Portil N	3,00
Wessalith CS	32,90
TAED	3,18
Alcalase 2,5T	0,50

	Polymer	Natriumsulfat
B1	8,00	4,74
B2	7,89	4,85
B3	8,49	4,25
B4	7,94	4,80
B5	9,83	2,91
MP1	10,0	2,74
MP2	10,0	2,74

B) Waschbedingungen

Die Waschbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

	Waschmaschinentyp:	Miele W 763
5	Programm:	Koch- /Buntwäsche ohne Vorwäsche
	Temperatur / Härte:	60 ° C / 20 dH
	Waschmittelmenge:	130 g (10,0 g/l)
	Ballaststoff:	20 St. Baumwolle,weiß
		3 St. Frottee
10		2 St. Handtücher
		Gewicht = 3,3 kg
	Weißgewebe:	Frottee, Handtuch, Baumwolle und Baumwolle-grüne Streifen (WFK) 0,8 kg
	Aufhärtung:	zu jedem ungeraden Waschgang
15		Blut (EMPA 111)
		Standard (EMPA 101)
		Hautfett (WFK 10 D)
		Tee, (WFK 10)
20	Sekundärwaschvermögen:	1 Zyklus, 25 Wäschen bestimmt wurden Inkrustation und Vergrauung nach der 10. und 25. Wäsche

Die Wäschereiforschung Krefeld (WFK) und die Eidgenössische Material Prüfanstalt (EMPA) Schweiz verkaufen Testanschmutzungen für Waschversuche. Diese Testanschmutzungen heißen z. B. EMPA 111 für Blutanschmutzungen etc.

25 3.) Ermittlung der Meßwerte zur Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

Die Vergrauung oder Schmutzredeposition wird über die Reflexion R 457 nm mittels eines Spektralphotometers (DC 3890) der Fa. Datacolor bestimmt. An den neuen Geweben wird der Weißgrad als Nullwert vor dem Waschzyklus bestimmt. Die Ergebnisse der Vergrauung sind als Remissionsminderung
30 (Delta R = R Nullwert -R gemessen) angegeben. Pro Weißgewebe werden 5 Meßpunkte bestimmt und daraus der Mittelwert und Streuung berechnet. Nach DIN 44983 Teil 50 wird der LSD-Wert (Kleinste Signifikante Differenz) berechnet. Die Rangfolge ergibt sich über eine Benotung der einzelnen an den verschiedenen Geweben ermittelten Meßwerten.

Die Bestimmung der Inkrustation erfolgt über den Aschegehalt (Doppelbestimmung). Je 2 g Gewebe
35 werden in einem Vorverascher bei 500 ° C (1 h lang) geglüht, und anschließend 1 h in einem Muffelofen bei 800 ° C verascht. Die Tiegel werden zurückgewogen.

Ergebnisse

40 Vergrauung nach der 10. Wäsche (Abb. 3):

Gute Waschresultate an Frottee (F) sind besonders beim Beispiel 1 mit einem ΔR von 4,13 festzustellen. Beispiel 3 ($\Delta R = 2,81$) und 5 ($\Delta R = 2,85$) zeigen signifikant vergleichbare Ergebnisse zu den Marktprodukten MP1 ($\Delta R = 2,89$) und MP2 ($\Delta R = 2,75$), da der LSD-Wert 0,27 beträgt. Beispiel 2 ($\Delta R = 1,47$) und 4 ($\Delta R = 2,65$) zeigen im Vergleich zu den beiden Marktprodukten abfallende Leistungen an Frottee.

45 Am Testgewebe Baumwolle mit grünen Streifen (BW/GS) weist Beispiel 2 ($\Delta R = 5,26$) die besten Ergebnisse gefolgt von Beispiel 1 und 3 (beide gleichrangig: $\Delta R = 4,84$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 3,76$). Die Marktprodukte weisen eine schlechtere Vergrauungsinhibierung an diesen Geweben auf. Der ΔR -Wert beträgt für MP1 = 2,51 und für MP2 = 3,4. Der ermittelte LSD-Wert lag bei 0,24.

Auch bei der Vergrauungsinhibierung am Gerstenkornhandtuch (H) zeigen die Marktprodukte (ΔR von
50 MP1 = 7,02 MP2 = 7,94) gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen eine abfallende Leistung auf. Lediglich Beispiel 4 ($\Delta R = 7,61$) ist mit der Leistung von MP2 signifikant vergleichbar. Beispiel 1, 2, 3 und 5 weisen ΔR -Werte > 8,85 auf, Die besten Resultate weisen Beispiel 1 ($\Delta R = 9,85$) und Beispiel 3 ($\Delta R = 9,77$) auf. Der LSD-Wert wurde zu 0,41 ermittelt.

55 An Baumwolltestgeweben (BW) zeigt Beispiel 3 ($\Delta R = 3,94$) die besten Waschresultate gefolgt von Beispiel 2 ($\Delta R = 3,41$), Beispiel 1 ($\Delta R = 2,28$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 2,01$). Schlechtere Ergebnisse brachten Marktprodukt 1 ($\Delta R = 1,69$), Beispiel 4 ($\Delta R = 1,35$) und Marktprodukt 2 ($\Delta R = 1,13$). Der LSD-Wert betrug in dieser Meßreihe 0,20.

Vergrauung nach der 25. Wäsche (Abb. 4)

An Frottee zeigen die Polymere aus Beispiel 1 ($\Delta R = 6,64$), Beispiel 2 ($\Delta R = 7,01$) und Beispiel 3 ($\Delta R = 6,97$) die beste Vergrauungsinhibierung gefolgt von Beispiel 5 ($\Delta R = 4,94$) und Marktprodukt 1 ($\Delta R = 4,76$). Die schlechtesten Ergebnisse dieser Reihe zeigen das Marktprodukt 2 ($\Delta R = 3,8$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 3,50$). Der LSD-Wert beträgt 0,53.

An BW/GS sind besonders die guten Leistungen von Beispiel 2 ($\Delta R = 8,83$) und Beispiel 1 ($\Delta R = 8,39$) hervorzuheben. Etwas schlechtere Waschleistungen zeigen Beispiel 3 ($\Delta R = 7,65$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 7,34$), die aufgrund des LSD-Wertes von 0,41 als gleichrangig einzustufen sind. Einen weiteren Abfall in der Vergrauungsinhibierung zeigen Marktprodukt 2 ($\Delta R = 6,54$), Beispiel 4 ($\Delta R = 6,06$) und Marktprodukt 1 (5,01).

Das beste Ergebnis am Gerstenkornhandtuch zeigt Beispiel 3 ($\Delta R = 13,61$), gefolgt von Beispiel 1 ($\Delta R = 13,19$), die bei einem LSD-Wert von 0,41 als gleichrangig anzusehen sind. Beispiel 2 ($\Delta R = 12,6$) und Beispiel 5 ($\Delta R = 12,42$) zeigen leicht abfallende Reflexionen und sind ebenfalls als gleichwertig anzusehen. Weiter abfallende Resultate zeigen wieder Marktprodukt 1 ($\Delta R = 11,83$), Marktprodukt 2 ($\Delta R = 10,24$) und Beispiel 4 ($\Delta R = 9,53$).

Am Testgewebe Baumwolle zeigt wiederum Beispiel 3 ($\Delta R = 7,92$) Vorteile gegenüber den anderen Polymeren, gefolgt von Beispiel 2 ($\Delta R = 7,22$), Beispiel 1 ($\Delta R = 6,08$), Beispiel 5 ($\Delta R = 4,7$), MP1 ($\Delta R = 4,45$) und MP2 ($\Delta R = 3,67$). Die Werte von Beispiel 5 und Marktprodukt 1 sind bei einem LSD-Wert von 0,27 als gleichwertig anzusehen.

In der Gesamtbeurteilung der Vergrauungsinhibierung aller untersuchten Gewebe nach der 25. Wäsche zeigen wiederum bis auf Beispiel 4 die neu entwickelten Polymere Vorteile gegenüber den Marktprodukten. Die Rangfolge in der Gesamtbeurteilung sieht wie folgt aus:
Vergrauungsinhibierung B3>B2>B1>B5>MP1>MP2>B4

Inkrustierung nach der 10. Wäsche

Bei der Beurteilung der Wäscheinkrustation nach der 10. Wäsche (Abb. 5) sind eindeutig für alle 5 Beispiele wesentliche Vorteile gegenüber den Marktprodukten aufgrund der niedrigen Aschewerte festzustellen und zwar für alle untersuchten Gewebearten. Der Mittelwert der Aschegehalte ermittelt aus den vier Geweben Frottee, Baumwolle/grüne Streifen, Gerstenkornhandtuch und Baumwolle/weiß steigt mit dem Gehalt an Acrylsäure in den einzelnen Polymeren von 0,9 % Asche (B1), 1,1 % (B2), 1,3 % (B3) auf 1,4 % (B4). Beispiel 5 zeigt vergleichbare Ergebnisse zu B3. Die zwei Marktprodukte zeigen dagegen abfallende Leistungen: ihr Aschegehalt liegt bei 1,9 % (MP1) und 2,0 % (MP2).

Die Rangfolge bei der Inkrustationsminderung ergibt sich zu:

B1>B2>B3 = B5>B4>MP1>MP2

Dieser Vorteil bleibt auch nach der 25. Wäsche (Abb. 6) für die entwickelten Polymer-Typen erhalten. Während sich für die neuen Polymere die Aschegehalte gegenüber der 10. Wäsche nur geringfügig zwischen 0,1 und 0,2 % (B1 = 1,1 %, B2 = 1,2 %, B3 = 1,4 %, B4 = 1,5 %, B5 = 1,4 %) ändern, weisen die Marktprodukte Inkrustationswerte von 3,4 % (MP1) und 3,2 % (MP2) auf.

Die Rangfolge der neu entwickelten Polymere bleibt wie nach der 10. Wäsche bestehen, lediglich die Rangfolge der Marktprodukte dreht sich um:

B1>B2>B3 = B5>B4>MP2>MP1

Waschversuche ohne Zeolith A

Diese Waschversuche zeigen, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren ihre überlegene Wirkung insbesondere zusammen mit Zeolithen erreichen. Die o. a. Waschmittelrezeptur wurde für den folgenden Versuch wieder als Grundlage gewählt. Lediglich wurde der Zeolith A durch die Waschkalkalien Natriumcarbonat und Natriumdisilikat ersetzt. Als Polymer wurde Beispiel B1 und das Marktprodukt MP1 gewählt. Da Wessalith CS ein granulierter Zeolith A ist, der neben Zeolith A noch 2 % CMC, 1,7 % NaSO₄ und 2,6 % Niotensid enthält, wurden diese Stoffe den entsprechenden Produktgruppen zugerechnet, so daß sich die Rezepturen von den Aktivsubstanzen nur im Buildergehalt unterscheiden.

5

10

15

	B1a	B1b	MP1b
Marlon ARL	9,38	9,38	9,38
Dehydol TA5	0,8	1,66	1,66
Dehydol LT7	3,2	3,2	3,2
Edenor HT35	2,8	2,8	2,8
Blankophor	0,15	0,15	0,15
TinopalCBS-X	0,02	0,02	0,02
RelatinHC-Comp	1,1	1,8	1,8
Trilon B	0,23	0,23	0,23
Perborat4H ₂ O	20	20	20
TAED	3,18	3,18	3,18
Alcalase 2,5T	0,5	0,5	0,5
Na-Sulfat	4,74	5,31	3,3
Wessalith CS	32,9	-	-
Polymer	8,0	8,0	10
Soda	10	30	30
Portil N	3	13,78	13,78

20

Ergebnisse:

Vergrauung nach der 10. Wäsche (Abb. 7)

25

Gute Waschresultate an Frottee (F) konnten mit Rezeptur B1a bei einem ΔR -Wert von 4,61 erreicht werden. Abfallende Leistungen zeigten MP1b ($\Delta R = 1,77$) gefolgt von B1b ($\Delta R = 1,05$) gefolgt. Der LSD-Wert lag bei 0,6.

Am Testgewebe Baumwolle mit grünen Streifen schnitt ebenfalls B1a ($\Delta R = 4,74$) am besten ab, gefolgt von Rezeptur B1b ($\Delta R = 1,08$) und MP1b ($\Delta R = 0,63$) bei einem LSD-Wert von 0,24.

30

Auch beim Gerstenkornhandtuch (H) bestätigt sich die gute Leistung von Rezeptur B1a ($\Delta R = 10,51$). Die Vergrauungswerte von B1b und MP1b sind mit $\Delta R = 6,58$ und $6,56$ bei einem LSD-Wert von 0,37 als gleichrangig anzusehen.

Der gleiche Trend zeigt sich am Testgewebe Baumwolle (BW). B1a zeigt den besten Wert mit $\Delta R = 3,39$, gefolgt von B1B und MP1b, die bei einem LSD-Wert von 0,26 mit $\Delta R = 0,53$ und $0,44$ als gleichrangig anzusehen sind.

35

Rangfolge: B1a>B1b = MP1b

Vergrauung nach 25 Wäschen (Abb. 8)

40

Nach 25 Wäschen zeigt Rezeptur B1a mit $\Delta R = 6,78$ an Frottee immer noch die besten Ergebnisse, gefolgt von Formulierung MP1b und B1b die mit $\Delta R = 0,88$ und $0,59$ bei einem LSD-Wert von $0,48$ gleichrangig sind.

Der gleiche Trend zeigt sich am Gewebe Baumwolle/grüne Streifen. Der LSD-Wert beträgt $0,3$, die ΔR -Werte von B1a betragen $8,49$, von B1b $0,37$ und von MP1b $0,23$.

45

Beim Gerstenkornhandtuch zeigt Rezeptur B1a mit $\Delta R = 13,34$ die besten Ergebnisse gefolgt von Formulierung B1b ($\Delta R = 4,38$) und MP1b mit $\Delta R = 3,2$. Der LSD-Wert beträgt $0,43$.

Am Baumwollgewebe zeigt wiederum MP1b ($\Delta R = -1,68$) die schlechteste Waschleistung. Bessere Ergebnisse zeigen Formulierung B1b ($\Delta R = -1,4$) und B1a ($\Delta R = 6,26$). Der LSD-Wert ist $0,23$.

50

Rangfolge: B1a>B1b>MP1b

Inkrustationen 10. Wäsche (Abb. 9)

55

Die geringsten Aschegehalte an den Geweben Frottee, Baumwolle/grüne Streifen, Gerstenkornhandtuch und Baumwolle zeigt mit Werten von $0,7\%$, $1,1\%$, $0,7\%$ und $0,8\%$ Beispiel B1a mit einem Mittelwert aus allen Testgeweben von $0,8\%$. Abfallende Leistungen zeigt Formulierung B1b mit Aschegehalten von $1,8\%$ (Frottee), $2,9\%$ (Baumwolle/grüne Streifen), $4,2\%$ (Gerstenkornhandtuch) und $3,5\%$ (Baumwolle). Der Mittelwert beträgt $3,1\%$. Die Aschegehalte von Beispiel MP1b zeigten bei den gleichen Anschmutzungen folgende Werte: $2,2\%$ (Frottee), $4,0\%$ (Baumwolle/grüne Streifen), $4,7\%$ (Gerstenkornhandtuch) und $4,0$

% (Baumwolle). Der Mittelwert liegt bei 3,7 %.

Rangfolge: B1a>B1b>MP1b

Inkrustation 25. Wäsche (Abb. 10)

5

Es zeigte sich die gleiche Rangfolge wie nach 10 Wäschen. Beim Beispiel B1a erhöhten sich die Inkrustation an den verschiedenen Geweben nach 25 Wäschen auf 0,9 % (Frottee), 1,5 % (Baumwolle/grüne Streifen), 1,4 % beim Gerstenkornhandtuch und beim Baumwollgewebe. Der Mittelwert liegt bei 1,3 %. Wesentlich höhere Inkrustation treten bei den Rezepturen B1b und MP1b auf. Formulierung B1b zeigte folgende Ergebnisse 4,2 % Rückstand beim Frottee, 5,5 % bei Baumwolle/grüne Streifen, 9,2 % beim Gerstenkornhandtuch und 8,8 % beim Baumwollgewebe. Der Mittelwert aus allen Ascherückständen betrug 6,9 %. Für Formulierung MP1b wurden folgende Werte erhalten: 4,9 % für Frottee, 6,1 % bei Baumwolle/grüne Streifen, 9,2 % beim Gerstenkornhandtuch und 8,7 % für Baumwolle. Der Mittelwert liegt bei 7,2 %.

10

15

Rangfolge: B1a>B1b>MP1b

Ergebnis

B1a ist B1b und MP1b deutlich überlegen, B1b zeigt gegenüber MP1b kaum Vorteile.

20

Patentansprüche

1. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

25

30

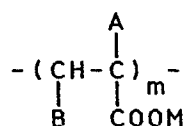
35

40

Tensid	5 - 40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
weiteres Silikat	0 - 30 Gew.-%
Carbonat	0 - 30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
Phosphat	0 - 30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
Enzym	0 - 30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%,

wobei mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat mit der schematischen Struktur (X,Y,Z) ist, worin X für

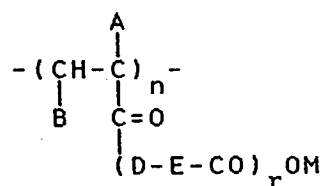
45



50

Y für

55



und Z für

-(F)_q-

steht, worin

A = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁₋₆ Alkyl

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M;

r = 1 - 5;

ist und

m = 0 - 99,5 Mol %

n = 0,5 - 100 Mol %

q = 0 - 99,5 Mol %

bedeutet.

2. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

Tensid	5 - 40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
weitere Silikat	0 - 30 Gew.-%
Carbonat	0 - 30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
Phosphat	0 - 30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
Enzym	0 - 30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%,

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist.

3. Waschmittelzusammensetzung insbesondere nach Anspruch 2 enthaltend

5

10

15

Tensid	5 - 40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
weiteres Silikat	0 - 30 Gew.-%
Carbonat	0 - 30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
Phosphat	0 - 30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
Enzym	0 - 30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%,

20

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs $-C(O)-O[-CH_2-CH_2C(O)O]_xR'$ hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und $x = 1-5$ ist.

4. Waschmittelzusammensetzung enthaltend

25

30

35

40

Tensid	5 - 40 Gew.-%
calciumbindendes Silikat	5 - 50 Gew.-%
Polycarboxylat	1 - 20 Gew.-%
weiteres Silikat	0 - 30 Gew.-%
Carbonat	0 - 30 Gew.-%
organischer Komplexbildner	0 - 10 Gew.-%
Phosphonat	0 - 5 Gew.-%
Phosphat	0 - 30 Gew.-%
Hydroxycarbonsäure	0 - 20 Gew.-%
Bleichmittel	0 - 30 Gew.-%
Bleichmittelaktivator	0 - 10 Gew.-%
optische Aufheller	0 - 5 Gew.-%
Enzym	0 - 30 Gew.-%
Vergrauungsinhibitor	0 - 5 Gew.-%
Entschäumer	0 - 8 Gew.-%
Füllstoffe	0 - 40 Gew.-%

45

wobei mind. 1 Gew.-% der Zusammensetzung ein Polycarboxylat ist, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H_2O vermischt und ggf. getrocknet wird.

5. Waschmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine der folgenden Komponenten enthält

50

55

5	Tensid	7 - 30 Gew.-%, insbesondere 10 - 20 Gew.-%
	Polycarboxylat	2 - 10 Gew.-%
	weiteres Silikat	3 - 15 Gew.-%
	Carbonat	3 - 15 Gew.-%
	organischer Komplexbildner	0,5 - 5 Gew.-%
	Phosphonat	0,1 - 1 Gew.-%
	Phosphat	0 - 5 Gew.-%, insbesondere 0 - 1 Gew.-%
	Hydroxycarbonsäure	2 - 10 Gew.-%
10	Bleichmittel	10 - 25 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	2 - 8 Gew.-%
	optische Aufheller	0,1 - 0,3 Gew.-%
	Enzym	0,3 - 1 Gew.-%
	Vergrauungsinhibitor	0,5 - 1,5 Gew.-%
15	Entschäumer	0 - 3,5 Gew.-%
	Füllstoff	0 - 20 Gew.-%.

6. Waschmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
eine Formulierung als Kompaktwaschmittel enthaltend

25	Polycarboxylat	2 - 8 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	2 - 8 Gew.-%.

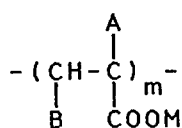
7. Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
gekennzeichnet durch
eine Formulierung als Flüssigwaschmittel enthaltend

35	anionische Tenside	5 - 15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	10 - 20 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10 - 25 Gew.-%
	Polycarboxylat	1 - 5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
	Cobuilder	0 - 8 Gew.-%
40	Lösevermittler	0 - 30 Gew.-%
	Wasser	0 - 50 Gew.-%.

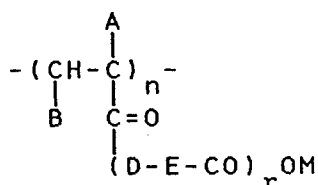
8. Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
gekennzeichnet durch
durch eine Formulierung als Feinwaschmittel enthaltend

50	anionische Tenside	5 - 15 Gew.-%
	nichtionische Tenside	1 - 10 Gew.-%
	calciumbindendes Silikat	10 - 50 Gew.-%
	Polycarboxylat	1 - 5 Gew.-%
	Bleichmittel	0 Gew.-%
	Bleichmittelaktivator	0 Gew.-%
55	Carbonat	0 - 20 Gew.-%.

9. Verwendung eines Polycarboxylats der schematischen Struktur (X,Y Z), worin X für



Y für



und Z für

-(F)_q-

steht, worin

A = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, CH₂CO(DECO)_{r-1}OM;

B = H, OH, C₁₋₆ Alkyl, COOM;

D = O, NH;

E = C₁₋₆ Alkyl, linear bzw. verzweigt;

F = ein copolymerisierbares Monomer;

M = H, Alkali- bzw. Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium; bei X auch -(CH₂-CH₂-O)₂₋₄M;

r = 1 - 5;

ist und

m = 0 - 99,5 Mol %

n = 0,5 - 100 Mol %

q = 0 - 99,5 Mol %

bedeutet, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

10. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender ohne verseifende Bedingungen und/oder ohne anschließender Cannizzaro-Reaktion herstellbar ist, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

11. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und einen Anteil an funktionellen Gruppen des Typs -C(O)-O[-CH₂-CH₂C(O)O]_xR' hat, worin R' für ein Alkali-, Erdalkali- oder Stickstoff-haltiges Kation steht und x = 1-5 ist, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

12. Verwendung eines Polycarboxylates, das aus Acrolein und ggf. einem oder mehreren Comonomeren mittels oxidierender Radikalspender herstellbar ist und wobei das Polycarboxylat mit mehreren, insbesondere allen Komponenten ggf. unter Zusatz von H₂O vermischt und ggf. getrocknet wird, zu 1 - 20 Gew.-% in einer zu 5 - 50 Gew.-% ein calciumionenbindendes Silikat und zu 5 - 40 Gew.-% Tensid enthaltenden Waschmittelzusammensetzung.

13. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch

Aufsprühen miteinander homogen vermischt werden.

14. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 8,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

daß wasser- und hitzeunempfindliche Komponenten mit Wasser zu einer Slurry verarbeitet und anschließend sprühgetrocknet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

10 **dadurch gekennzeichnet,**

daß weitere Komponenten durch Mischen oder Aufsprühen nachgemischt werden.

16. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 6,

15 **dadurch gekennzeichnet,**

daß die einzelnen pulverförmigen Komponenten durch Mischen und die flüssigen Komponenten durch Aufsprühen miteinander homogen vermischt und durch Zwangsmischung agglomeriert oder extrudiert werden.

17. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 7,

20 **dadurch gekennzeichnet,**

daß die einzelnen Komponenten mit einer entsprechenden Menge an Lösevermittler oder an Wasser vermischt und ggf. konzentriert werden.

25

30

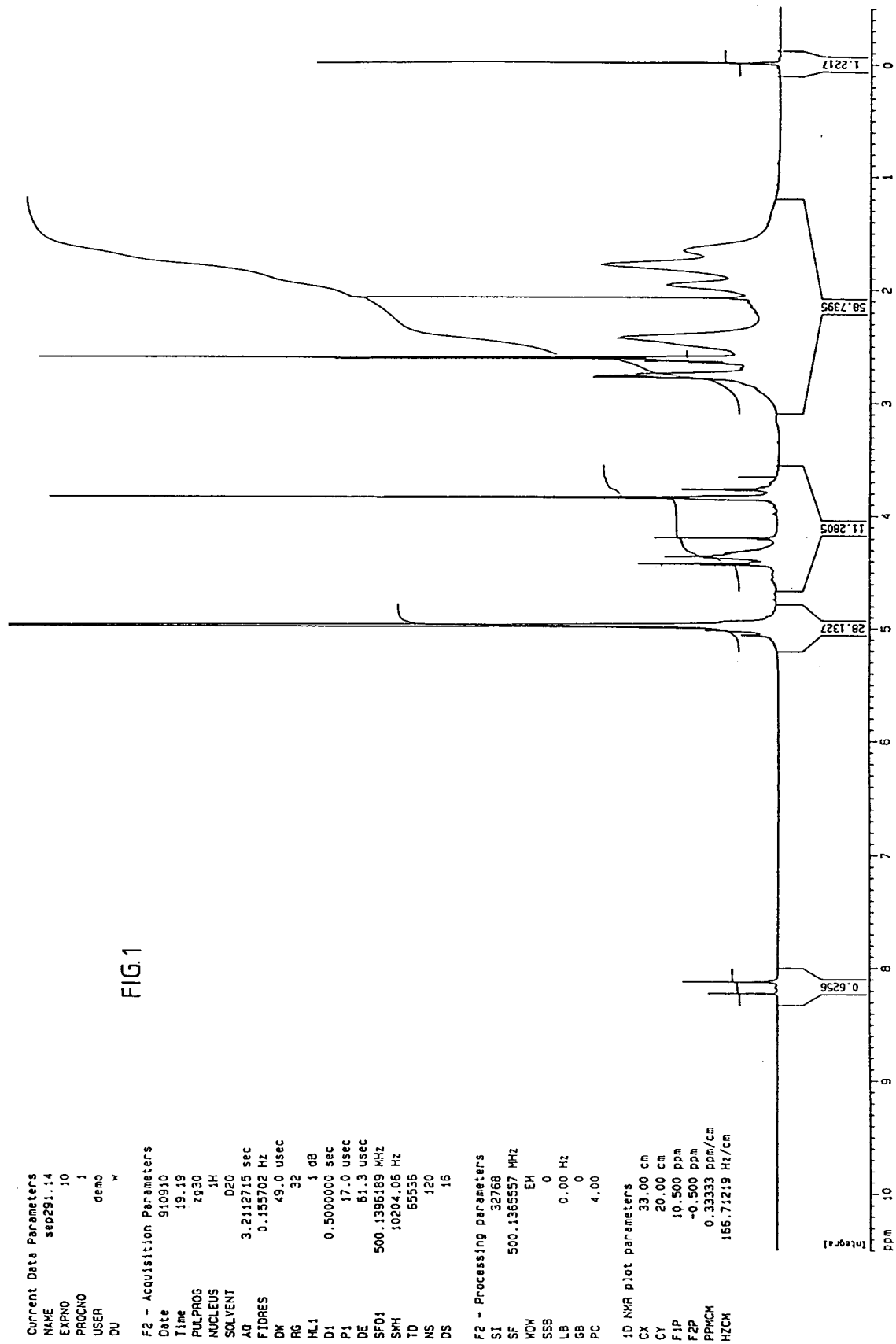
35

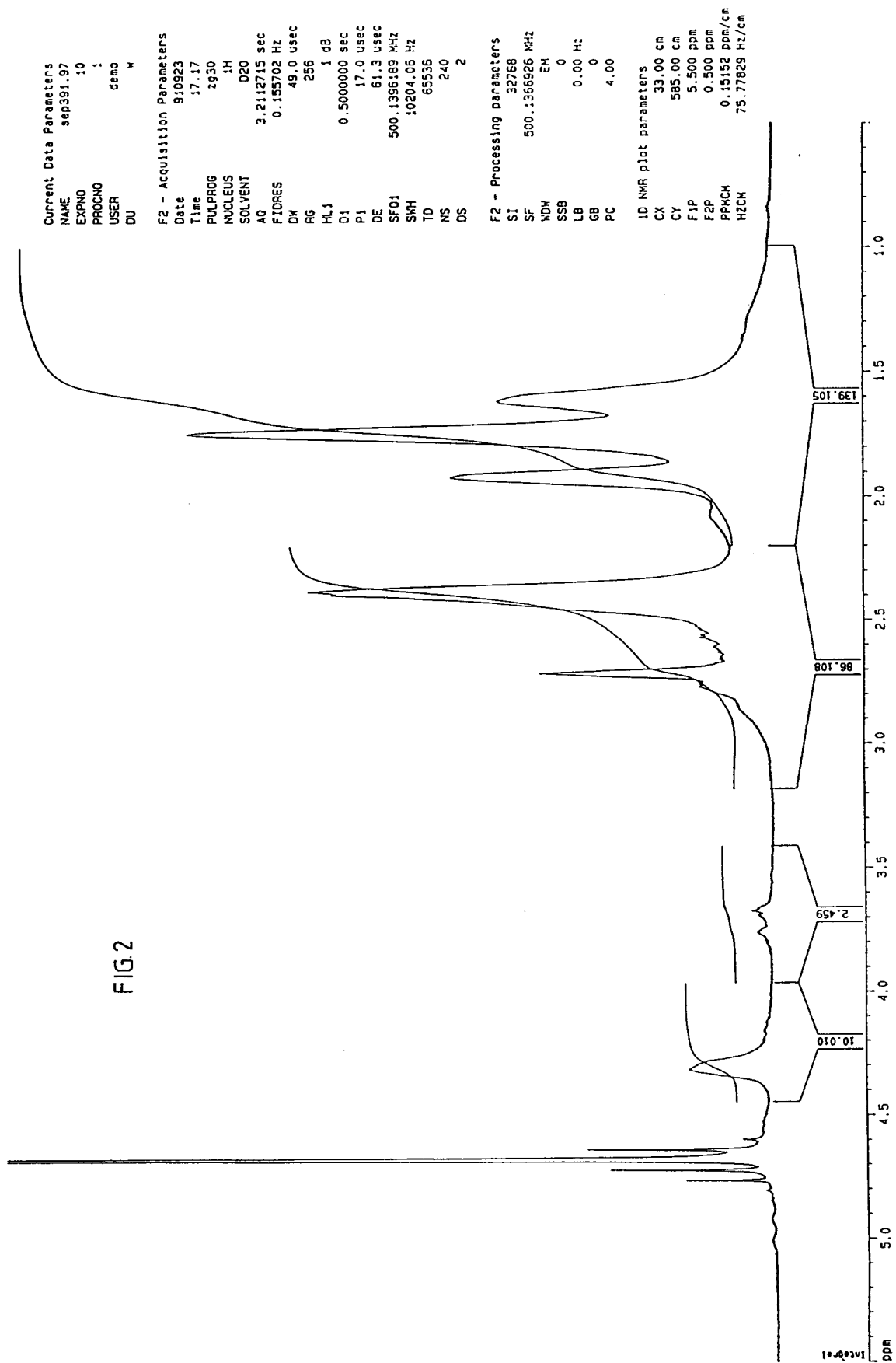
40

45

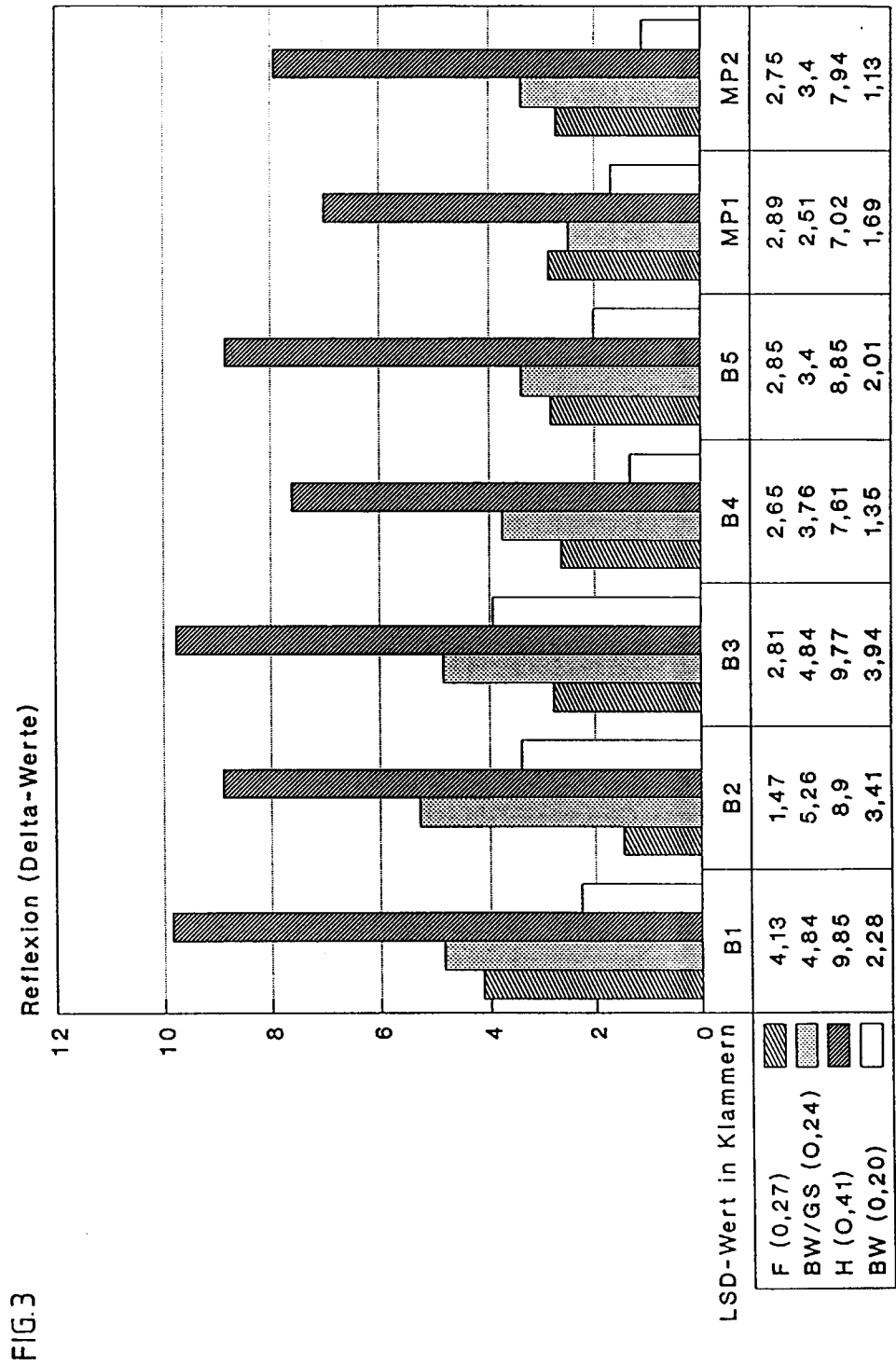
50

55



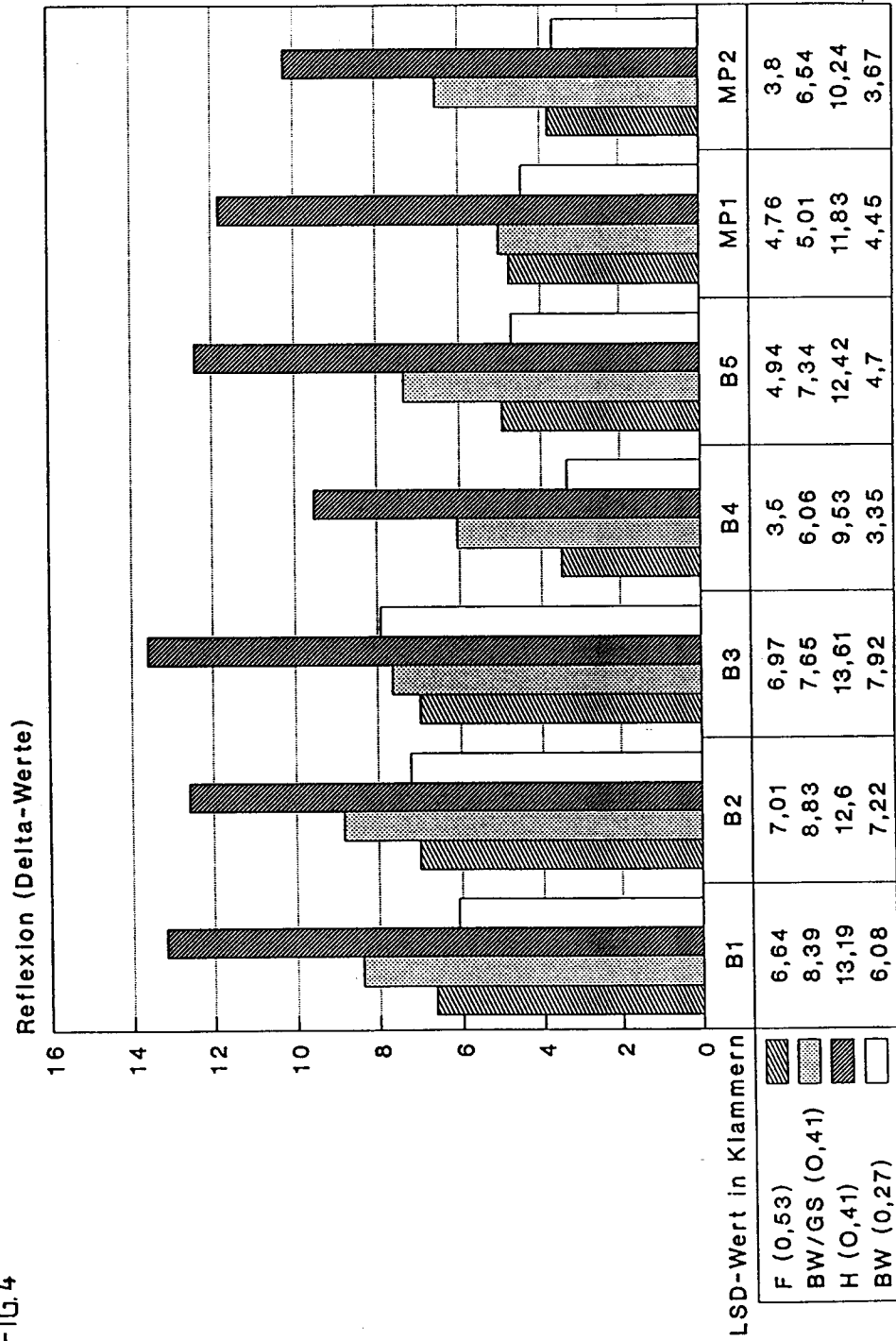


Vergrauungswerte
nach der 10. Wäsche



Vergrauungswerte nach der 25. Wäsche

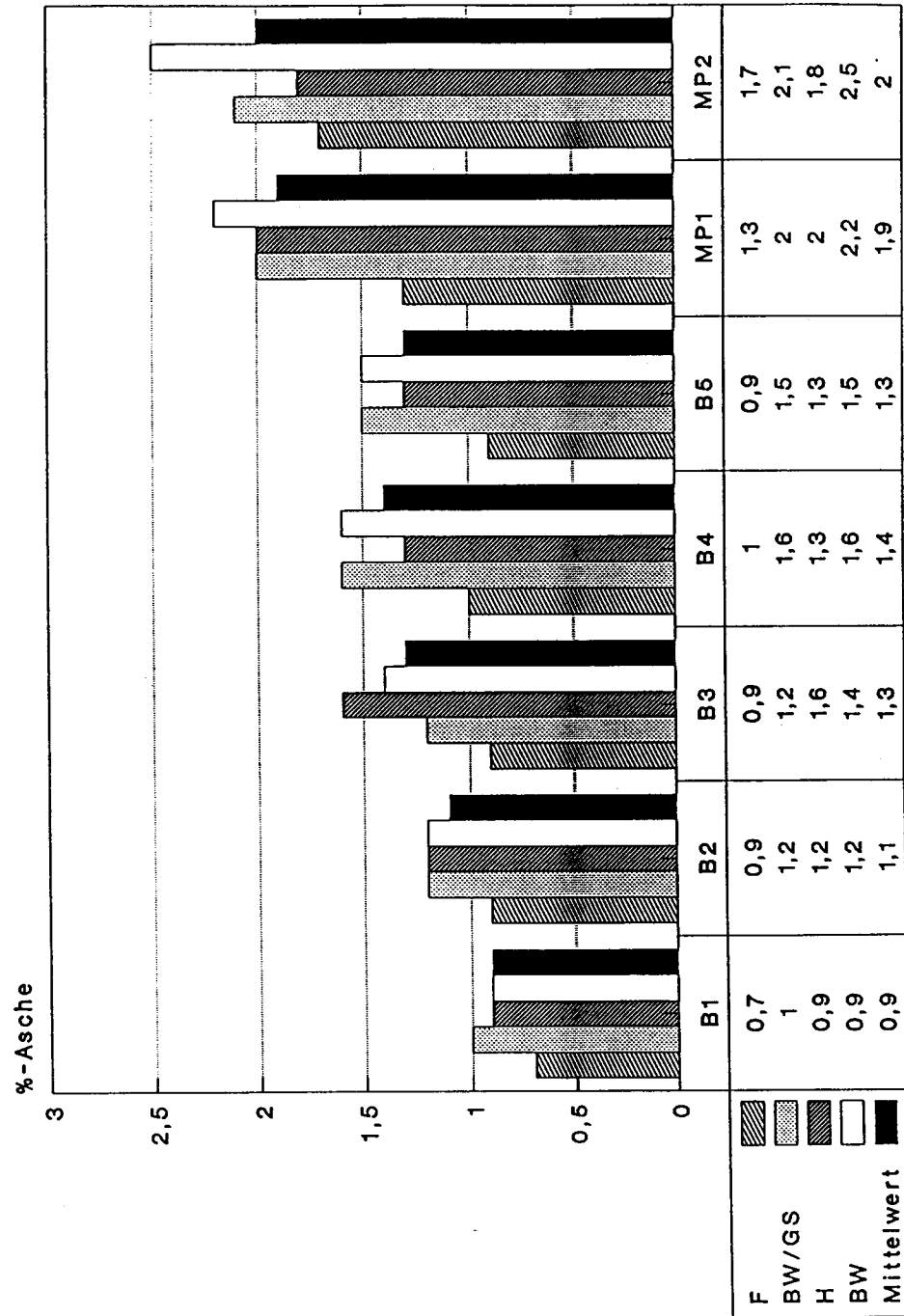
FIG. 4



Rangfolge: B3 > B2 > B1 > B5 > MP1 > MP2 > B4

Inkrustationswerte
10. Wäsche

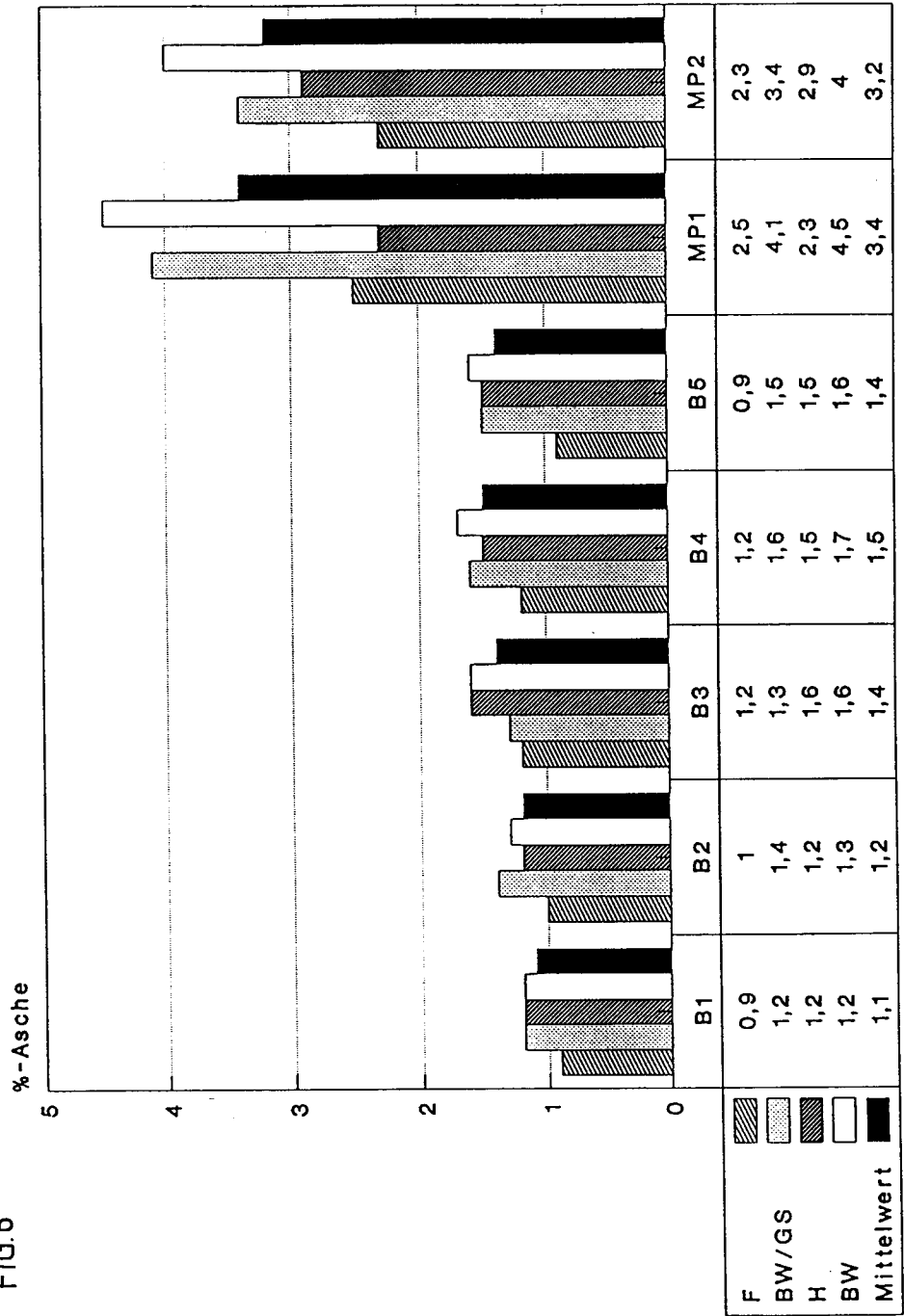
FIG.5



Rangfolge: B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP1 > MP2

Inkrustationswerte
25. Wäsche

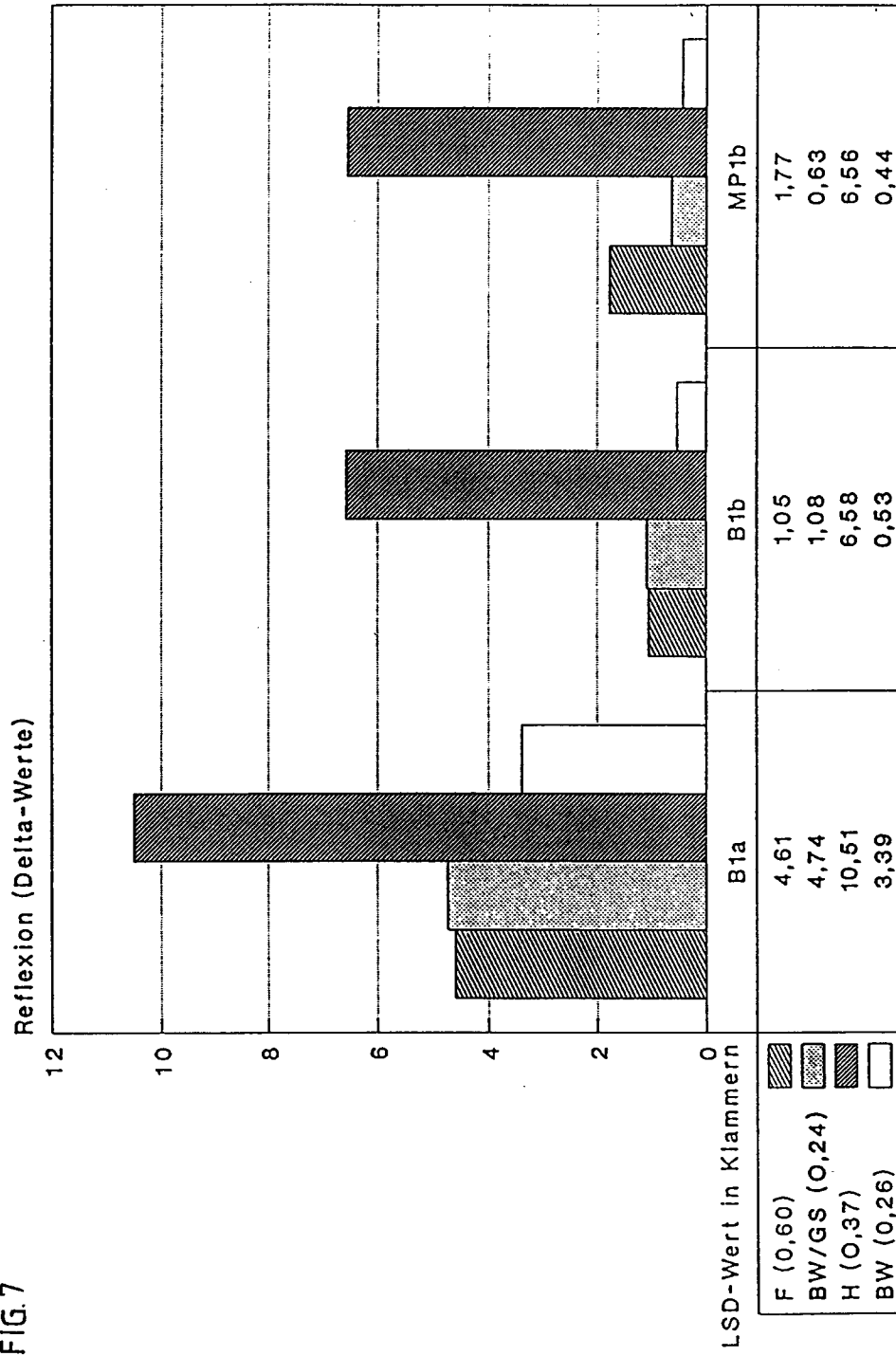
FIG. 6



Rangfolge: B1 > B2 > B3 = B5 > B4 > MP2 > MP1

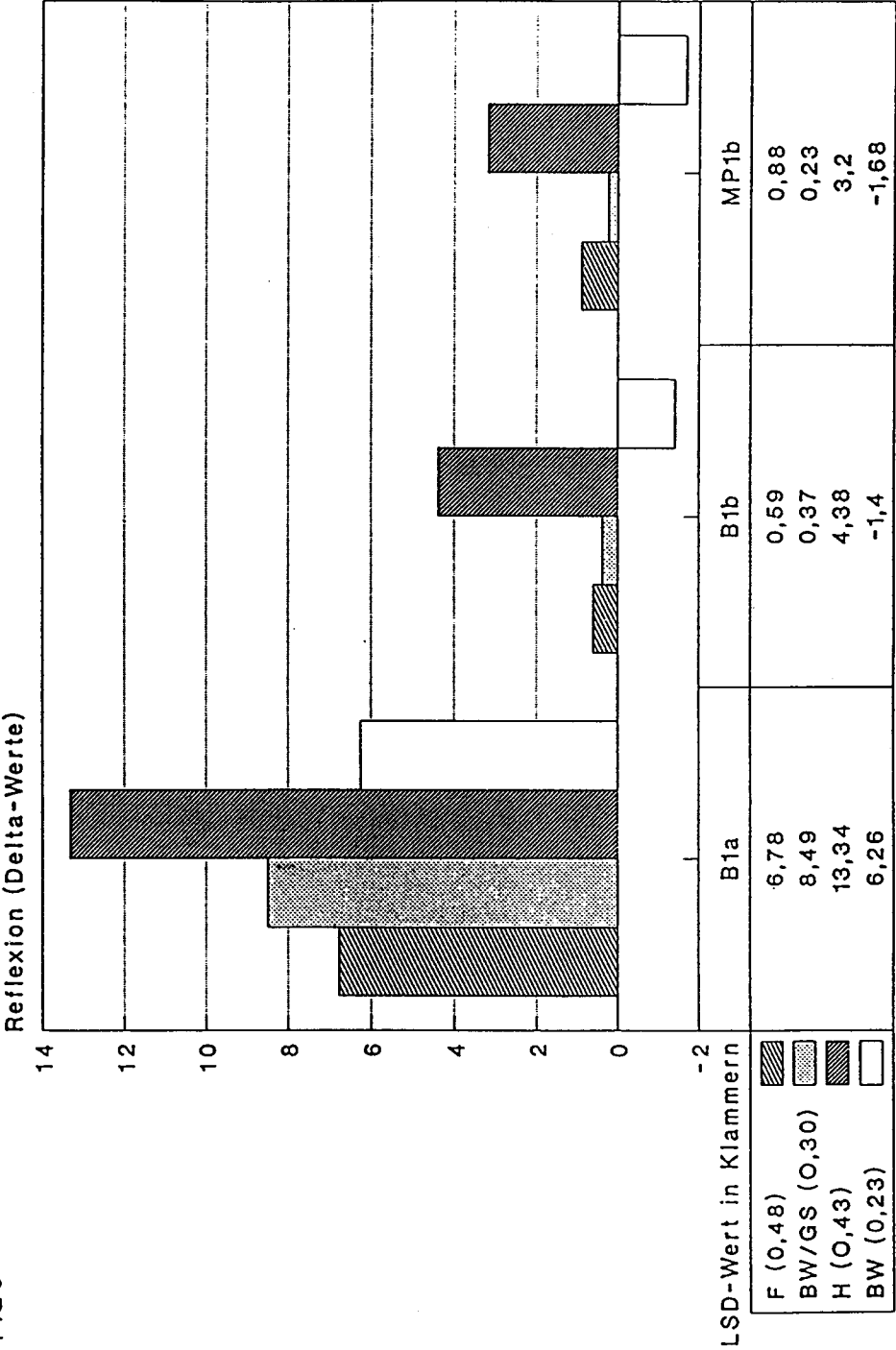
Vergrauungswerte nach der 10. Wäsche

FIG. 7



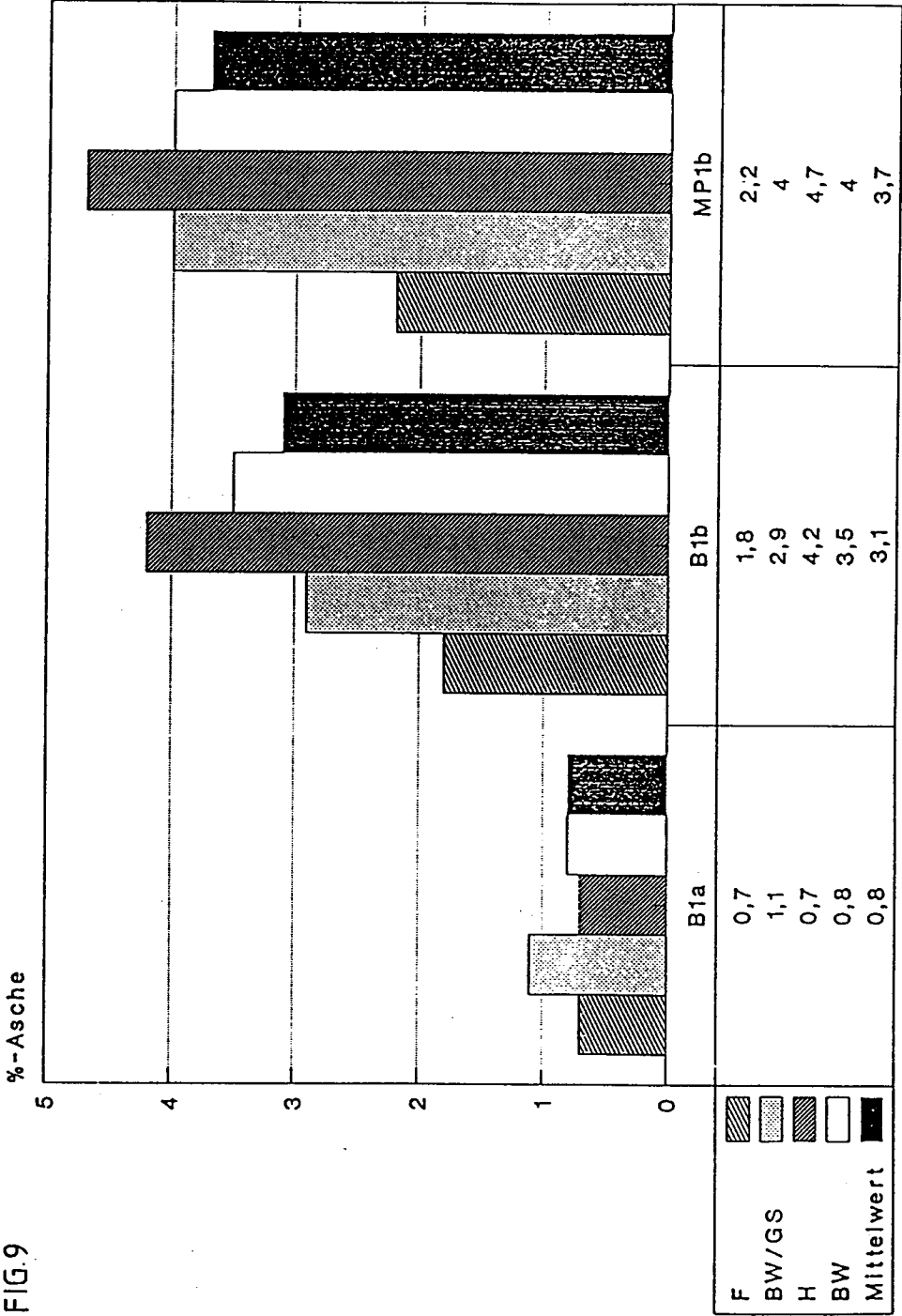
Vergrauungswerte
nach der 25. Wäsche

FIG 8



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b

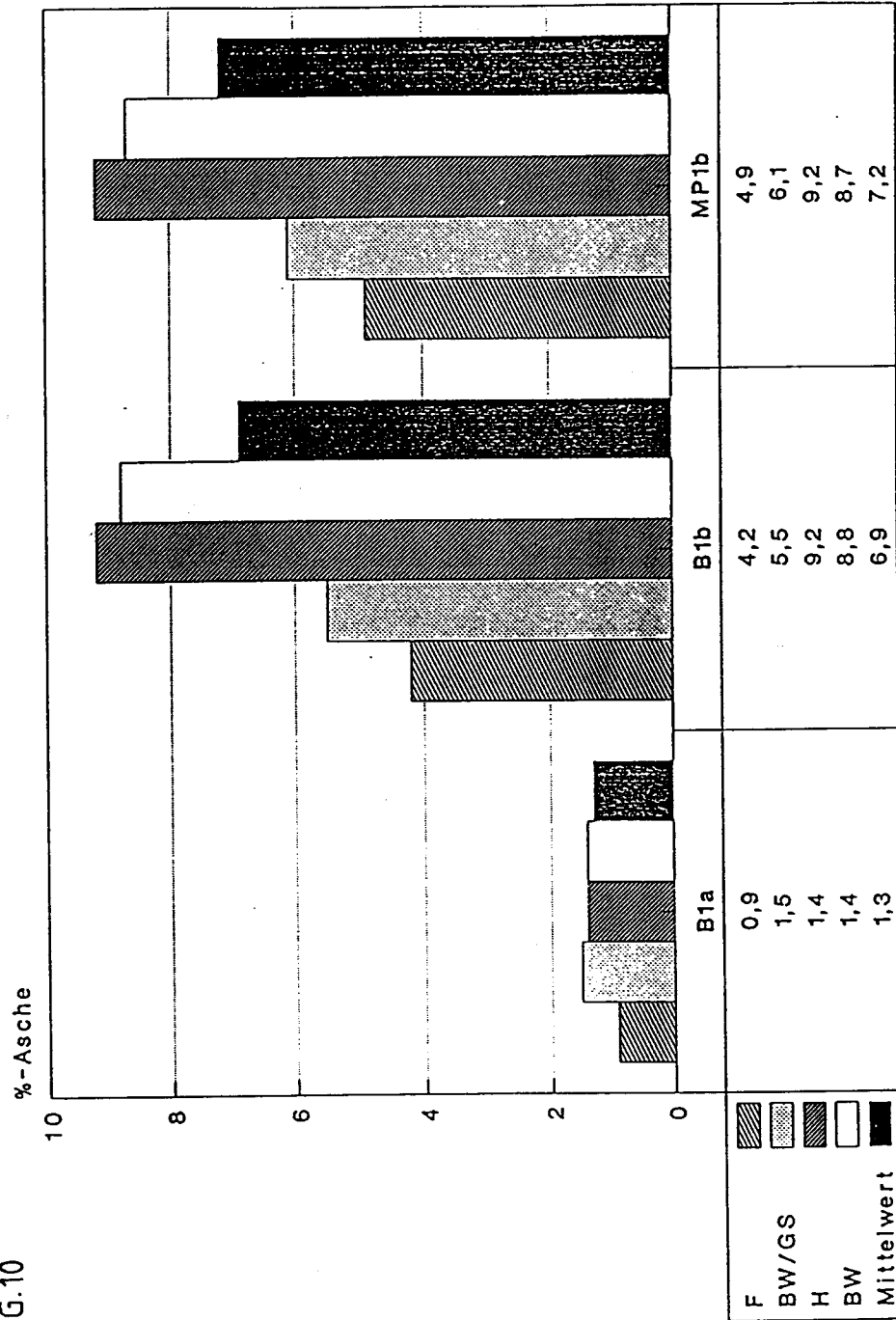
Inkrustationswerte
10. Wäsche



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b

Inkrustationswerte
25. Wäsche

FIG. 10



Rangfolge: B1a > B1b > MP1b