

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 637 627 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94109139.9**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/37**

22 Anmeldetag: **15.06.94**

30 Priorität: **04.08.93 DE 4326129**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.02.95 Patentblatt 95/06**

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

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-45764 Marl (DE)**

72 Erfinder: **Beck, Rudolf**  
**Merkurstrasse 16**  
**D-45770 Marl (DE)**  
Erfinder: **Krause, Frank, Dr.**  
**Pastoratsweg 15**  
**D-47533 Kleeve (DE)**  
Erfinder: **Schoenkaes, Udo, Dr.**  
**Hetfeld 17A**  
**D-45721 Haltern (DE)**

54 **Waschmittelformulierungen.**

- 57 Die Erfindung betrifft Waschmittelformulierungen, die
- (a) 3 bis 70 Gew.-% Tenside,
  - (b) 1 bis 60 Gew.-% Copolymere aus mindestens drei Monomeren,
  - (c) 0 bis 60 Gew.-% Waschalkalien,
  - (d) 0 bis 70 Gew.-% Stellmittel und
  - (e) Differenz zu 100 Gew.-% weitere funktionelle Hilfsstoffe
- enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich durch biologische Abbaubarkeit aus und führen gegenüber herkömmlichen Formulierungen zu deutlich weniger Klärschlamm.

EP 0 637 627 A2

Die Erfindung betrifft Waschmittelformulierungen, die frei von Phosphaten, Zeolithen und kristallinen Schichtsilikaten sind und als Buildersubstanzen Polymere mit biologischer Abbaubarkeit enthalten.

In Waschmitteln benötigt man als Inhaltsstoffe neben den oberflächenaktiven Tensiden die sogenannten Builder (Gerüststoffe). Die Funktion der Waschmittelbuilder besteht überwiegend darin, die aus dem Wasser bzw. dem Schmutz stammenden Calcium- und Magnesiumionen durch Komplexbildung, Dispergierung und Sequestrierung aus dem Waschvorgang zu eliminieren und die Waschwirkung der Tenside zu unterstützen. Die Builder verhindern Gewebeablagerungen, verringern die Inkrustierung der Textilien und verbessern die Primärwaschwirkung.

In traditionellen Waschmittelformulierungen wurden Polyphosphate, die auch hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften zeigten, als Builder eingesetzt. Die Verwendung von Phosphaten in Waschmitteln ist jedoch unerwünscht, da die Produktgruppe ökologische Nachteile aufweist. So führt die Belastung der Abwässer mit Phosphaten zu einer Überdüngung der Oberflächengewässer und den mit der Eutrophierung verbundenen Problemen.

Heute werden in Pulverwaschmitteln Kombinationen von wasserenthärtenden Silikaten, wie z. B. Zeolithen oder kristallinen Natrium-Schichtsilikaten, und carboxylatgruppenhaltigen Polymeren als Builder verwendet. In diesem System fungieren die Zeolithe bzw. die Schichtsilikate als Ionenaustauscher und bewirken durch die Bindung von Calcium- und Magnesiumionen eine Enthärtung des Waschwassers. Die Leistungsfähigkeit der Waschpulver wird durch den Zusatz von Polycarboxylaten als Cobuilder deutlich gesteigert. Derartige Buildersysteme werden z. B. in dem Fachbuch von J. Falbe, Surfactants in Consumer Products, 1987, 262 - 265 und 286 - 290, in der Patentschrift EP 0 025 551 und in Seifen-Öle-Fette-Wachse, Nr. 18, 714 (1990) beschrieben.

Die in den vorgenannten Mitteln enthaltenen Zeolithe oder kristallinen Schichtsilikate sind zwar nicht umweltgefährdend, sie haben jedoch den Nachteil, daß sie zu einer deutlichen Erhöhung der Klärschlammmenge beitragen. Daher hat es schon in der Vergangenheit Versuche gegeben, in phosphatfreien Waschmittelpulvern auch auf den Einsatz der wasserenthärtenden Silikate zu verzichten.

Die Offenlegungsschrift DE 39 30 791 beschreibt phosphat- und zeolithfreie Waschmittel, die als Inkrustationsinhibitoren Polycarboxylate, insbesondere Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure enthalten. Ein Nachteil der beanspruchten polymeren Buildersubstanzen ist die nur geringe biologische Abbaubarkeit.

Die Offenlegungsschrift DE 40 22 005 beansprucht die Kombination von Citrat und Polycarboxylaten als Builder in zeolithfreien Feinwaschmitteln. Die verwendeten Polymeren mit Molekulargewichten von 30 000 - 120 000 g/mol weisen ebenfalls nur geringe biologische Abbaubarkeiten auf und können daher nur zum kleinen Teil in der Kläranlage mineralisiert werden.

Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Waschmittelformulierungen zu schaffen, die frei von Zeolithen und kristallinen Schichtsilikaten als wasserenthärtende Silikate sind und die als Phosphatersatzstoff biologisch abbaubare und ökologisch gut verträgliche Polymere enthalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formulierungen gelöst, die Tenside, biologisch abbaubare Copolymere, Waschalkalien, Stellmittel und weitere funktionelle Hilfsstoffe enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher Waschmittelformulierungen, die frei von Zeolithen und kristallinen Schichtsilikaten sind und die

(a) 3 bis 70 Gew.-% Tenside,

(b) 1 bis 60 Gew.-% biologisch abbaubare Copolymere, die aus

A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,

B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,

C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette aufweisen, und

D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, aufgebaut sind,

(c) 0 bis 60 Gew.-% Waschalkalien,

(d) 0 bis 70 Gew.-% Stellmittel und

(e) Differenz zu 100 Gew.-% weitere funktionelle Hilfsstoffe

enthalten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können anionische, nichtionische oder kationische Tenside a enthalten. In Mitteleuropa werden typischerweise Gemische aus anionischen und nichtionischen Produkten verwendet, die synergetische Wascheffekte zeigen und häufig mit Seifen kombiniert werden. Es können aber auch ausschließlich anionische bzw. nichtionische Tenside eingesetzt werden. Die Tensidmenge a beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, wobei Gehalte von 7 bis 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt

werden.

Als anionische Tenside kommen Produkte aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate in Betracht. Tenside vom Sulfonat-Typ sind z. B. C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Alkansulfonate und Estersulfonate mit Kettenlängen von 12 bis 20 C-Atomen. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus Fettalkoholen synthetischen und nativen Ursprungs, wie z. B. Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol oder C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen. Auch Fettalkoholethersulfate, wie z. B. Lauryl-ethersulfat, können Verwendung finden.

Als anionische Tenside sind weiterhin Seifen, z. B. gesättigte Fettsäureseifen, wie die Alkali- oder Alkanolaminseifen der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure brauchbar. Bevorzugt werden aus natürlichen Fettsäuren, z. B. aus Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkylphenole, Oxoalkohole oder native Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine und Fettsäureamide. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 3 bis 15 mol Ethylenoxid an Kokos- und Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an synthetische Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen. Auch Tenside vom Typ der C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglucoside, wie z. B. C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> und C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylpolyglucoside, und Aminoxide sind verwendbar.

Es können aber auch kationische Tenside und amphotere Produkte, wie Ampholyte und Betaine, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten weiterhin die Copolymere b. Die Menge an b beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, wobei Anteile von 5 bis 20 Gew.-% ganz bevorzugt eingestellt werden.

Als Monomere der Gruppe A kommen monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Frage. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Methylenmalonsäure. Bevorzugt verwendet man Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure. Die Monomeren der Gruppe A sind vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 20 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 25 bis 55 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe B kommen monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure und Allylessigsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen. Die Monomeren der Gruppe B sind vorzugsweise zu 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 25 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 30 bis 60 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Zu den Monomeren der Gruppe C sind jene zu rechnen, die nach der Copolymerisation und einer nachfolgenden Hydrolyse oder Verseifung des Polymerisates eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die direkt an der C-C-Polymer-Kohlenstoffkette kovalent gebunden sind, freisetzen. Beispielhaft seien genannt: Vinylacetat, Vinylpropionat, Essigsäure-Methylvinylester, Methylvinylether, Ethylenglykolmonovinylether und Vinylidencarbonat. Die Monomeren der Gruppe C sind vorzugsweise zu 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 4 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 8 bis 30 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe D, die zur Modifizierung der Copolymeren eingesetzt werden können, eignen sich z. B. Sulfongruppen und Sulfatgruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Meth-(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfate, Allylalkoholsulfate und -phosphate. Als Monomere der Gruppe D können außerdem auch - wegen der erforderlichen Löslichkeit jedoch nur in begrenzter Menge - doppelt ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Verbindungen sowie Polyalkylenglykolester von (Meth)Acrylsäure und Polyalkylenglykolether mit (Meth)Allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können, verwendet werden. Die Monomeren der Gruppe D sind gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Die Copolymere können durch radikalische Polymerisation in wässrigem Medium hergestellt werden. Eine derartige Polymerisation wird in der deutschen Patentanmeldung 43 00 772 beschrieben.

Die in wässriger Lösung anfallenden Polymerisate können bei Bedarf durch Trocknungsmethoden, insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in pulverförmige Produkte überführt werden.

Die Copolymere wirken als Dispergier- und Komplexmittel. Mit ihnen werden mehrwertige Metallionen, z. B. Ca-, Mg- und Fe-Ionen, in wasserlöslichen Komplexen gebunden. Die Copolymere dispergieren ausgefallene Wasserhärte und Schmutzteile. Die Produkte zeichnen sich durch biologische Abbaubarkeit aus. Auf die Verwendung bisher eingesetzter Komplexmittel und Dispergiermittel, wie z. B. von Phosphaten, Phosphonaten, wenig abbaubaren Polyacrylaten, Nitrilotriessigsäure und deren Salzen, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salzen, die ökologische Nachteile aufweisen, kann in der Regel verzichtet werden oder es können die Mengen der vorgenannten Mittel reduziert werden.

Selbstverständlich können die Copolymere auch mit wasserenthärtenden Silikaten, wie z. B. Zeolithen und kristallinen Natrium-Schichtsilikaten, kombiniert werden. Die Leistungsfähigkeit als Cobuilder wird dadurch gesteigert. Allerdings müssen dann die o. g. Nachteile der wasserenthärtenden Silikate in Kauf genommen werden. - Die genannten Kombinationen sind nicht Gegenstand dieser Erfindung.

Im Sinne dieser Erfindung sind die Copolymere biologisch abbaubar, wenn sie im modifizierten OECD-Sturm-Test (EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und OECD-Guideline 301 B) (siehe z. B. Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 (1991), 740 bis 744), einen Abbaugrad von  $\geq 60$  % aufweisen.

Brauchbare Waschalkalien c sind wasserlösliche, alkalisch reagierende Salze, wie beispielsweise Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und Alkalihydroxide. Zur Gruppe der Waschalkalien zählen ferner die wasserlöslichen Alkalimetallsilikate, die auch korrosionsinhibierende Eigenschaften aufweisen, wie z. B. Natriummetasilikate und Natriumdisilikate. Der Anteil der Waschalkalien in den Mitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%.

Als Stellmittel d können insbesondere anorganische Neutralsalze, wie z. B. Natriumsulfat oder Natriumchlorid, Verwendung finden. Falls derartige Produkte eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% dosiert.

Zusätzlich zu den vorgenannten Produkten können die Waschmittelformulierungen weitere im folgenden beschriebene funktionelle Hilfsstoffe enthalten.

Insbesondere werden Peroxoverbindungen wie Natriumperboratmono- und tetrahydrat und Percarbonate verwendet. Die Bleichmittel werden in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% dosiert, wobei Mengen von 5 bis 20 Gew.-% bevorzugt werden.

Bei niedrigen Waschttemperaturen kann die Sauerstoffbleiche durch Aktivatoren, wie z. B. Tetraacetylendiamin (TAED) verbessert werden. Der Bleichaktivator TAED wird üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% verwendet, wobei Anteile von 2 bis 7 Gew.-% bevorzugt sind.

Die Formulierungen können auch weitere Dispergier- und Komplexmittel enthalten. Geeignete Produkte sind beispielsweise Citrate, Phosphonate, biologisch nur wenig abbaubare Homo- und Copolymere der Acrylsäure, Isoserindiessigsäure, Polyasparaginsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure sowie die Alkalisalze der vorgenannten Substanzen. Derartige Substanzen sind in den Waschmitteln in Konzentrationen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, enthalten.

Einsetzbar sind auch Vergrauungsinhibitoren, wie Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke. Die Produkte erhöhen das Schmutztragevermögen der Waschflotten und sind typischerweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-% enthalten.

Wahlweise können die Formulierungen auch Enzyme enthalten, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen. Diese Enzyme werden typischerweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% dosiert.

Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen Entschäumer, Rieselhilfen, optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren sowie Duft- und Farbstoffe enthalten sein.

Bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln kann es sich um pulverförmige Typen oder um Granulate handeln.

Die Herstellung der pulverförmigen Waschmittel kann durch Mischen der festen Inhaltsstoffe und gegebenenfalls durch Aufsprühen der flüssigen Bestandteile bzw. durch Sprühtrocknen eines wäßrigen, flüssigen bis pastösen Ansatzes der Ausgangskomponenten erfolgen. Granulierte Produkte können z. B. durch Extrusion von pastösen Vormischungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Textilwaschmittel im Haushaltsbereich und in gewerblichen Reinigungsprozessen verwendet werden. Die in den Formulierungen enthaltenen Copolymere b weisen ein hervorragendes Bindevermögen für Erdalkalitionen und ein hohes Dispergiervermögen auf, so daß auf die Verwendung von wasserenthärtenden Silikaten, wie Zeolithen oder kristallinen Natrium-Schichtsilikaten, verzichtet werden kann. Die erfindungsgemäßen Waschmittel bewirken eine gute Schmutzablösung und Schmutzdispergierung und führen nur zu einer geringen Inkrustierung beim Waschen der Textilien mit hartem Wasser.

Bei den Mitteln kann es sich um stark schäumende Formulierungen handeln, wie sie bei der Handwäsche verwendet werden, oder auch um schaumregulierende Tensidsysteme, die in der Maschinenwäsche Verwendung finden.

Im Vergleich zu Formulierungen, in denen die Komponente b durch eine handelsübliche Verbindung ersetzt ist, sind die erfindungsgemäßen Formulierungen in ihrer Wirksamkeit besser oder zumindest gleich gut. Die jetzt beanspruchten Formulierungen weisen jedoch darüber hinaus eine verbesserte biologische Abbaubarkeit auf.

5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

10

##### Copolymer

Durch radikalische Polymerisation des Natriummaleinats aus 35 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 45 Gew.-% Acrylsäure und 20 Gew.-% Vinylacetat in wäßriger Lösung und Verseifung wird ein Copolymer mit einer  
15 mittleren molaren Masse von ca. 15 000 g/mol erhalten.

Das in wäßriger Lösung anfallende Copolymer wird durch Sprühtrocknung in ein pulverförmiges Produkt überführt.

##### Beispiel 2

20

##### Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der Copolymere wird nach dem modifizierten OECD-Sturm-Test entsprechend der EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und der OECD-Guideline 301 B geprüft.

25 Für die im Beispiel 1 genannte Substanz wird ein Abbaugrad von über 60 % ermittelt.

Marktübliche Polycarboxylate, wie z. B. Homopolyacrylate und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, weisen dagegen geringere biologische Abbaubarkeiten auf.

##### Beispiel 3

30

##### Formulierungen

Unter Verwendung des Copolymer von Beispiel 1 werden Waschmittel folgender Zusammensetzung hergestellt (Angaben in Gew.-%):

35

| Waschmittel, pulverförmig                                   |      |      |
|-------------------------------------------------------------|------|------|
|                                                             | 1 %  | 2 %  |
| n-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz                              | 5,0  | 4,5  |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat-7-EO | 7,0  | 5,0  |
| Seife                                                       | 5,0  | 7,0  |
| Copolymer, pulverförmig                                     | 15,0 | 10,0 |
| Natriumcarbonat                                             | 30,0 | 25,0 |
| Natriumbicarbonat                                           | -    | 25,0 |
| 45 Natriumperborat Tetrahydrat                              | 15,0 | 15,0 |
| Natriumsulfat, leicht                                       | 23,0 | 8,5  |

50

55

## EP 0 637 627 A2

| Waschmittel, pulverförmig                                    |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                                              | 3 %  | 4 %  | 5 %  |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkoholsulfat, Na-Salz | -    | 2,0  | 15,0 |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholoxethylat-7-EO  | -    | 5,0  | 4,0  |
| C <sub>13</sub> -Oxoalkoholethoxylat-Mischung (9 EO, 3 EO)   | 9,0  | -    | -    |
| Seife                                                        | -    | 5,0  | 2,0  |
| Copolymer, pulverförmig                                      | 15,0 | 20,0 | 8,0  |
| Natriumcarbonat                                              | 15,0 | 25,0 | 8,0  |
| Natriumbicarbonat                                            | 26,0 | 25,0 | 6,0  |
| Natriummetasilikat, Pentahydrat                              | 10,0 | -    | -    |
| Carboxymethylcellulose                                       | -    | 1,5  | 1,5  |
| Natriumperborat, Tetrahydrat                                 | 25,0 | -    | -    |
| Natriumsulfat, leicht                                        | -    | 16,5 | 55,5 |

| Waschmittel, pulverförmig                                    |      |      |
|--------------------------------------------------------------|------|------|
|                                                              | 6 %  | 7 %  |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholsulfat, Na-Salz | 4,0  | -    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat-7-EO  | 6,0  | 8,0  |
| Seife                                                        | 12,0 | 6,0  |
| Copolymer, pulverförmig                                      | 6,0  | 10,0 |
| Natriumcitrat, Dihydrat                                      | 30,0 | 10,0 |
| Natriumcarbonat                                              | 20,0 | 30,0 |
| Natriumdisilikat                                             | 20,0 | -    |
| Enzyme                                                       | 2,0  | 1,0  |
| Natriumhydrogencarbonat                                      | -    | 35,0 |

### Vergleichsformulierung

Eine Vergleichsformulierung V1 wird unter Verwendung des handelsüblichen Polycarboxylats Sokalan CP 5 (BASF, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz, mittlere Molmasse 70 000 g/mol) hergestellt:

| Vergleichsformulierung                                      |      |
|-------------------------------------------------------------|------|
|                                                             | V1 % |
| n-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz                              | 5,0  |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat-7-EO | 7,0  |
| Seife                                                       | 5,0  |
| Polycarboxylat, pulverförmig                                | 15,0 |
| Natriumcarbonat                                             | 30,0 |
| Natriumperborat Tetrahydrat                                 | 15,0 |
| Natriumsulfat, leicht                                       | 23,0 |

### Beispiel 4

#### Anwendungstechnische Prüfungen

#### Gewebeinkrustierung

6,0 g/l der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 1 bis 3 bzw. der Vergleichsformulierung V1 werden in einer marktüblichen Haushaltswaschmaschine gewaschen.

|                  |            |
|------------------|------------|
| Testgewebe:      | Baumwolle  |
| Waschcyclen:     | 12 Wäschen |
| Waschtemperatur: | 90 °C      |
| Wasserhärte:     | 13 ° dH    |

Durch den Zusatz der Polymeren werden die Ablagerungen auf dem Gewebe reduziert. In der Tabelle 1 wird als Maß für die Ablagerungen der Aschegehalt angegeben.

Tabelle 1

| Formulierung    | 1    | 2    | 3    | V1   |
|-----------------|------|------|------|------|
| Aschegehalt (%) | 0,47 | 0,46 | 0,43 | 0,51 |

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 1 bis 3 erhält man geringere Gewebeinkrustierungen als bei der Vergleichsformulierung V1, die dem Stand der Technik entspricht. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formulierungen ist die biologische Abbaubarkeit.

## Patentansprüche

1. Waschmittelformulierungen, die frei von Zeolithen und kristallinen Schichtsilikaten sind und die
  - (a) 3 bis 70 Gew.-% Tenside,
  - (b) 1 bis 60 Gew.-% biologisch leicht abbaubare Copolymere, die aus
    - A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,
    - B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,
    - C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette aufweisen, und
    - D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, aufgebaut sind,
  - (c) 0 bis 60 Gew.-% Waschalkalien,
  - (d) 0 bis 70 Gew.-% Stellmittel und
  - (e) Differenz zu 100 Gew.-% weitere funktionelle Hilfsstoffe
 enthalten.
2. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a zu 5 bis 40 Gew.-% enthalten sind.
3. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a zu 7 bis 25 Gew.-% enthalten sind.
4. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten b zu 5 bis 40 Gew.-% enthalten sind.
5. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten b zu 5 bis 20 Gew.-% enthalten sind.
6. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 50 Gew.-% Waschalkalien enthalten sind.
7. Waschmittelformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

## EP 0 637 627 A2

daß 5 bis 60 Gew.-% Stellmittel enthalten sind.

8. Verwendung der Formulierungen nach Anspruch 1 als Waschmittel für Textilien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55