

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 906 394 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.06.2003 Patentblatt 2003/24

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**, C11D 3/30,
C11D 3/36, C11D 1/83,
C11D 3/00, C11D 3/10,
C11D 3/08, C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: **97914304.7**

(22) Anmeldetag: **25.03.1997**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/01511

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/035949 (02.10.1997 Gazette 1997/42)

(54) **VERBESSERTE WASCHMITTEL UND GESCHIRREINIGER**

IMPROVED DETERGENT AND TABLEWARE CLEANER

DETERGENT ET PRODUIT A VAISSELLE AMELIORES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB

(30) Priorität: **26.03.1996 DE 19611989**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.04.1999 Patentblatt 1999/14

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **BAUR, Richard**
D-67112 Mutterstadt (DE)
• **BERTLEFF, Werner**
D-68519 Viernheim (DE)
• **POTTHOFF-KARL, Birgit**
D-67061 Ludwigshafen (DE)

• **EHLE, Beate**
D-67071 Ludwigshafen (DE)
• **KRONER, Matthias**
D-67304 Eisenberg (DE)
• **SCHORNICK, Gunnar**
D-67271 Neuleiningen (DE)

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter**
Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn,
Patentanwälte
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 233 010 **EP-A- 0 342 177**
WO-A-95/33035 **GB-A- 2 172 910**
US-A- 3 993 575 **US-A- 4 687 592**

EP 0 906 394 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Gemische, enthaltend mindestens ein Polycarboxylat, mindestens ein Amin und mindestens eine Säure, diese enthaltende Waschmittel und ihre Verwendung als Inkrustationsinhibitoren in Waschmitteln und als Inkrustationsinhibitoren und Belagsinhibitoren in Geschirreinigern.

[0002] In der BE 773 260 sind Waschmittel beschrieben, die neben LAS und Tripolyphosphat als Weichspülkomponente N-Alkylpropandiamine enthalten, insbesondere N-Dodecylpropan-1,3-diamin, N-Cocopropan-1,3-diamin, oder N-Talgfettpropan-1,3-diamin.

[0003] In der EP-A-0 173 398 sind Detergenzzusammensetzungen beschrieben, die ein Gemisch aus langkettigen primären oder sekundären Aminen und Cellulase als die wesentlichen Textilweichmachungsinhaltsstoffe enthalten. Als Amin kann Talgfettamin verwendet werden. Die Zusammensetzungen können Alkalimetallphosphate und Polycarboxylate neben LAS und Natriumtriphosphat enthalten.

[0004] In der WO 86/07603 sind Waschmittel für niedere Waschttemperaturen beschrieben, die Etheramine, Amidamine, Glucamin oder Morpholinderivate, sowie Polycarbonsäuren enthalten können.

[0005] In der GB-A-2 172 910 sind Detergenzzusammensetzungen beschrieben, die Textilweichmachungseigenschaften aufweisen. Hierfür werden bestimmte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine mit einem langkettigen Hydrocarbylrest verwendet, insbesondere N,N-Dimethylaurylamin oder N-Dimethylcocoamin, die mit einer Brönstedt-Säure als Dispergiemittel gemischt sein können. Als Säuren werden anorganische Säuren, wie auch organische Säuren, wie polymere Carbonsäuren, aufgeführt. Bevorzugt sind Monocarbonsäuren. Die Zusammensetzungen enthalten LAS und Natriumtripolyphosphat.

[0006] In DE-A-195 32 717 sind Waschmittel beschrieben, die modifizierte Polyasparaginsäuren als Inkrustationsinhibitoren enthalten. Die Polyasparaginsäuren sind Polykondensate von Asparaginsäure, bestimmten Aminen und Phosphor enthaltenden Säuren.

[0007] In der WO 95/33035 sind Detergenzzusammensetzungen beschrieben, die insbesondere wirksam sind zur Entfernung von fett-/ölarbigem Schmutz von Substraten wie Textilerzeugnissen oder Geschirr. Eine Detergenzzusammensetzung enthält 0,5 Gew.-% 1-Hexylamin, 9,0 Gew.-% C₁₂₋₁₆-Fettsäure und 6,0 Gew.-% wasserfreie Citronensäure sowie 10,0 Gew.-% Oleoilsarkosinat.

[0008] US 4,687,592 betrifft Buildersysteme für Detergenzien. Die in den Beispielen 1 bis 4 aufgeführten Zusammensetzungen enthalten Polycarboxylate und Amine, jedoch keine Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen und maximal 15 C-Atomen. Die Formulierung gemäß Beispiel 1 enthält beispielsweise 3-Oxa-1,2,4,5-pentantetracarbonsäure-Natriumsalz und Natriumpolyacrylat. Zudem können die Formulierungen TA-ED-verbundene Verbindungen, d.h. Stickstoff-enthaltende Polycarbonsäuren, aufweisen. In Beispiel III ist eine Kombination von Triethanolamin, 3-Oxa-1,2,4,5-pentantetracarbonsäure und Polyacrylsäure offenbart.

[0009] EP-A-0 233 010 betrifft ebenfalls Buildersysteme für Detergenzien. In den Beispielen 2, 4 und 5 liegen Natriumpolyacrylat und Natriumcarbonat beziehungsweise Polyacrylsäure und Triethanolamin beziehungsweise carboxylgruppenhaltige Polymere vor.

[0010] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Inkrustationsinhibitoren für Waschmittel und Geschirreiniger bereitzustellen.

[0011] Eine weitere Aufgabe ist es, Inkrustationsinhibitoren für phosphatreduzierte oder phosphatfreie Waschmittel und Geschirreiniger bereitzustellen.

[0012] Eine weitere Aufgabe ist es, Inkrustationsinhibitoren enthaltende Waschmittel und Geschirreiniger bereitzustellen.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Inkrustationsinhibitoren für Waschmittel und Geschirreiniger, die gegenüber den Asparaginsäurepolykondensaten einfacher herzustellen sind und eine bessere Wirkung aufweisen.

[0014] Eine weitere Aufgabe ist es, Belagsinhibitoren für Geschirreinigungsmittel bereitzustellen

[0015] Eine weitere Aufgabe ist es, Belagsinhibitoren enthaltende Geschirreinigungsmittel bereitzustellen.

[0016] Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung von Belagsinhibitoren für Geschirreinigungsmittel, die gegenüber herkömmlichen Polycarboxylaten eine bessere Wirkung aufweisen.

[0017] Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Gemisch, enthaltend

(a) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polycarboxylats mit mindestens 3 Carboxylgruppen, wobei das Polycarboxylat mindestens einen der Grundbausteine Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Asparaginsäure enthält, gegebenenfalls in Form eines Alkalimetallsalzes

(b) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Amins mit einem pK_s-Wert größer 9, und

(c) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens einer Säure, ausgewählt aus Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen und maximal 15 C-Atomen,

mit der Maßgabe, daß das Gemisch weniger als 24 Gew.-% Triphosphate enthält und die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt, und die Verwendung dieses Gemisches in Waschmittel- oder Geschirreinigerformulierungen.

[0018] Gegenüber reinen Polycarboxylaten, wie sie beispielsweise in DE-A-195 32 717 beschrieben sind, weisen die Gemische verbesserte inkrustationsinhibierende und belagsinhibierende Eigenschaften auf.

[0019] Zunächst werden die Komponenten (a), (b) und (c) der erfindungsgemäßen Gemische beschrieben.

Komponente (a)

[0020] Erfindungsgemäß verwendbare Polycarboxylate weisen mindestens drei Carboxylgruppen im Molekül auf. Diese erfindungsgemäßen Polycarboxylate können monomere Verbindungen sein oder polymere Verbindungen, die eine Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Es können sowohl natürlich vorkommende als auch synthetisch hergestellte Polycarboxylate eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden solche Polycarboxylate eingesetzt, die biologisch abbaubar sind oder in Kläranlagen eliminierbar sind. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung betragen die Gewichtsmittel der Molekulargewichte der Polycarboxylate 100 bis 300.000, vorzugsweise 800 bis 500.000, insbesondere 800 bis 200.000.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendbare Polycarboxylate sind beispielsweise Proteine, die Asparaginsäure enthalten, wie Casein, Gelatine, Weizenproteine, Sojaproteine, Erbsenproteine, Polyasparaginsäure, Polycokondensate der Asparaginsäure und/oder Carbonsäuren. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist es vorteilhaft, das Molgewicht der Proteine zu erniedrigen, vorzugsweise auf ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 800 bis 200.000, indem man sie beispielsweise oxidativ, reduktiv oder hydrolytisch behandelt. Die hydrolytische Behandlung kann mit Hilfe von Enzymen, Säuren oder Basen erfolgen.

[0022] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendbare synthetische Polycarboxylate werden vorteilhaft durch radikalische Polymerisation von ungesättigten Monomeren hergestellt. Als Monomere werden mindestens einer der Grundbausteine Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid eingesetzt, und gegebenenfalls, Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Zimtsäure, Acrylsäureester, wie Methacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Oleylacrylat, Stearylacrylat, Talgfettalkoholacrylat, Maleinsäuremono- und -dialkylester, wie Maleinsäuremono- und -dimethylester, Maleinsäuremono- und -diethylester, Maleinsäuremono- und -diisopropylester, Maleinsäuremono- und -dibutylester, Maleinsäuremono- und -distearylester. Neben den ungesättigten Carbonsäuren können auch bis zu 90% andere Monomere wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylsulfonsäure, Vinylstearat, Styrol, Olefine wie Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten, Diisobuten, Hexen, Octen, Octadecen, C₂₀/C₂₄-Olefin, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Butadien, Vinylether, wie Methylvinylether, Isobutylether, Butandiolmonovinylether-Ethoxylate, Allylalkohol-Ethoxylate oder Furan enthalten sein. Die Herstellung der Polycarboxylate erfolgt nach bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation in Form einer Lösungspolymerisation oder Fällungspolymerisation in Wasser, Polyalkylenglykolen, nichtionischen Tensiden, Aceton, Toluol, o-Xylol, Isopropanol oder anderen organischen Lösemitteln. Als Radikalstarter werden alle üblicherweise verwendeten Initiatoren verwendet. Falls niedermolekulare Polymere erwünscht sind, kann auch in Gegenwart von Reglern polymerisiert werden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Polycarboxylate in der Natrium- oder Kaliumsalzform eingesetzt. Dies gilt besonders für Copolymere des Maleinsäureanhydrids, die in Wasser und anderen Lösemitteln meist unlöslich sind. In der hydrolysierten Alkalimetallsalzform sind sie dann meist in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eignen sich auch Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Methacrylsäure und Glucose, Polysacchariden, wie Stärke oder Stärkehydrolysaten, Proteinen, Proteinhydrolysaten oder Polyalkylenglykolen. Beispiele sind Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure auf Matrodextrine, Pffropfpolymerisate aus Maleinsäure und Stärke, Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure und Casein, Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure, Methylmethacrylat und Gelatine.

[0024] Typische erfindungsgemäß einsetzbare Polycarboxylate sind Polyacrylsäuren mit Molgewichten zwischen 1.000 und 250.000, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis 70/30 mit Molgewicht 70.000, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure im Verhältnis 40/60 mit Molgewicht 40.000, Copolymere aus Maleinsäure und Isobuten mit Molgewicht 4.000, Copolymere aus Maleinsäure und Diisobuten mit Molgewicht 12.000, Copolymere aus Maleinsäure und Styrol mit Molgewicht 20.000, Copolymere aus Maleinsäure und C₂₀/C₂₄-Olefin mit Molgewicht 15.000, Polymaleinsäure mit Molgewicht 1.000, Polyasparaginsäuren mit Molgewichten zwischen 1.000 und 50.000, Terpolymere aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylacetat mit Molgewicht 40.000, Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure auf Matrodextrine mit Molgewicht 40.000, Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure und Polyethylenglykolen mit Molgewicht 60.000, Pffropfpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure und Polyethylenglykolen mit Molgewicht 20.000.

[0025] Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Polycarboxylate keine aromatischen Reste.

Komponente (b)

[0026] Als Komponente (b) der erfindungsgemäßen Gemische wird mindestens ein Amin mit einem pK_s -Wert größer 9, vorzugsweise 9,5 bis 12 eingesetzt.

[0027] Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Amine nur aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Reste. Unter araliphatischen Resten sind solche zu verstehen, bei denen aromatische Reste über Alkylgruppen mit dem Aminstickstoffatom verbunden sind.

[0028] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung haben die verwendbaren Amine die allgemeine Formel (II)



wobei n einen ganzzahligen Wert von 0 bis 20 und m einen ganzzahligen Wert von 1 bis 4 hat, der Rest R^5 ein C_{1-30} -, vorzugsweise C_{1-20} -, insbesondere C_{1-10} -Alkylrest, C_{2-30} -, vorzugsweise C_{2-20} -, insbesondere C_{2-10} -Alkenylrest ist und jeder der Reste R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom ist oder wie für den Rest R^5 definiert.

[0029] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung hat n den Wert null, der Rest R^{51} ist ein C_{6-20} -Alkyl- oder Alkenylrest, der Rest R^6 ein C_{1-4} -Alkylrest oder C_{2-4} -Alkenylrest und der Rest R^9 ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest oder C_{2-4} -Alkenylrest.

[0030] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weist das Amin bei der Verwendung in einem Waschmittel einen pK_s -Wert auf, der größer ist als der um 1 verminderte pH-Wert, vorzugsweise größer ist als der pH-Wert, besonders bevorzugt um mindestens 0,5 größer ist als der pH-Wert der 1 gew.-%igen Waschflotte des Waschmittels. Dabei bedeutet der pK_s -Wert den Wert der korrespondierenden Säure des Amins, das heißt des protonierten Amins, und ist gleich $14 - pK_B$ des Amins.

[0031] Als Komponente (b) werden bevorzugt einwertige oder mehrwertige Amine, vorzugsweise mit mindestens 4 C-Atomen eingesetzt. Die Amine können primär, sekundär oder tertiär sein. Die Amine können hydrophil oder hydrophob sein.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind Komponente (b) primäre Amine mit vorzugsweise 3 bis 20, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen, wie Butylamin, tert.-Butylamin, sec.-Butylamin, Ethylhexylamin, 2-Methylheptylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, 2-Propylheptylamin, Undecylamin, Cetylamin, Tridecylamin, Isotridecylamin, Fettamine, wie Oleylamin, Stearylamin, Octadecylamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Amine auf Basis von Kokosfettsäuren, Polyisobutenamin, Polypropylenamin, Alkylpolyethylenoxidamine, die durch Aminierung von Alkylpolyglykolen hergestellt werden können. Mehrwertige primäre Amine sind beispielsweise 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,3-Diaminopropan, Isophorondiamin, Polyoxyalkylendiamine, wie Polyethylenoxididdiamin, Polypropylenoxididdiamin, Polybutylenoxididdiamin, Polytetrahydrofurandiamin, Co(polyethylenoxid/Propylenoxid)amine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden hergestellt werden können, sowie aminierte alkoxylierte Fettalkohole und Oxoalkohole, wie aminierte Umsetzungsprodukte aus einem C_{16}/C_{18} -Oxoalkohol und 7 mol Ethylenoxid, das anschließend aminiert worden ist. Diese Amintypen können als Etheramine bezeichnet werden.

[0032] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind Komponente (b) sekundäre Dialkylamine mit vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 36 C-Atomen, wie N,N-Dibutylamin, N,N-Dihexylamin, N,N-Diisopentylamin, N,N-Dipentylamin, N,N-Diethylhexylamin, N,N-Ditalgfettamin, hydriertes N,N-Ditalgfettamin, N,N-Distearylamin, N,N-Dioleylamin, gemischte sekundäre Amine wie N-Methyl-N-octylamin, N-Methyl-N-stearylamin, N-Methyl-N-talgfettamin, hydriertes N-Methyl-N-talgfettamin, N-Methyl-N-decylamin, N-Methyl-N-octylamin, N-Methyl-N-ethylhexylamin, Alkanolamine, oder Umsetzungsprodukte aus primären und sekundären Aminen mit 1 bis 100 mol, vorzugsweise 1 bis 20 mol, insbesondere 1 bis 15 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, wie Umsetzungsprodukte von Isotridecylamin mit 7 mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte aus N-Methyl-N-talgfettamin mit 10 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid, aus Talgfettamin mit 1 mol Ethylenoxid, Oleylamin mit 3 mol Ethylenoxid, aus Talgfettamin mit 3 mol Ethylenoxid und 1 mol Propylenoxid, aus hydriertem Talgfettamin mit 2 mol Ethylenoxid, aus Stearylamin mit 1 mol Ethylenoxid. Es können auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Umsetzungsprodukte von primären und sekundären Aminen mit anderen Epoxiden, wie ein- und mehrwertigen Glycidylether, wie Butyl-glycidylether, Ethylhexyl-glycidylether, C_{12}/C_{14} -Alkohol-glycidylether, C_{13}/C_{15} -Alkohol-glycidylether, 1,4-Butandiol-diglycidylether, 1,6-Hexandiol-diglycidylether, Phenyl-glycidylether, o-Kresylglycidylether, Polypropylenglycidylether eingesetzt werden. Als Epoxide können erfindungsgemäß auch langkettige Epoxide verwendet werden, beispielsweise epoxidiertes Ricinusöl, oder Alkyloxirane, die durch Epoxidierung von Olefinen hergestellt werden können, wie Propyloxiran, Decyloxiran, Dodecyloxiran, Octadecyloxiran.

[0033] Es können auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung tertiäre Amine eingesetzt werden, vorzugsweise mit 6 bis 60, insbesondere 9 bis 54 C-Atomen. Beispiele sind Tributylamin, Trioctylamin, Tridecylamin, Tridodecylamin,

Dimethyldodecylamin, Dimethylaurylamin, Dimethylkokosfettamin, Dimethylcetylamin, Dimethylstearylamin, Dimethyloctadecylamin, Methyl dioctylamin, Methyl didecylamin, Methyl dikokosölamin, Methyl ditalgfettamin, hydriertes Methyl ditalgfettamin, Methyl dioctadecylamin, Dimethyl-C₁₂/C₁₄amin, N,N-Dimethylcyclohexylamin.

[0034] Es können auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung mehrwertige Amine eingesetzt werden, die neben primären Aminogruppen auch sekundäre oder tertiäre Aminogruppen besitzen, vorzugsweise mit 3 bis 60, insbesondere 4 bis 40 C-Atomen, beispielsweise Alkylaminoalkylamine wie 2-Ethylamino-ethylamin, Talgfettamino-propylamin, hydriertes Talgfettamino-propylamin, Kokosölamino-propylamin, Oleylamino-propylamin (beispielsweise kommerziell erhältlich als Duomeen® der Fa. Akzo), 3-Isopropylaminopropylamin, oder Dialkylaminoalkylamine wie 3-Methyltalgfettamino-propylamin, 3-Ditalgfettamino-propylamin, 2-Dimethylamino-ethylamin, 1-Diethylamino-4-aminopentan, Dimethylaminopropylamin.

[0035] Es können auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung oligomere oder polymere Amine eingesetzt werden, die beispielsweise sekundäre Aminogruppen aufweisen, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 100 bis 250.000, insbesondere von 200 bis 100.000. Beispiele sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Copolymere aus Vinylamin und Vinylformamid, Alkylaminopolyalkylenamine, wie N-Talgfett-tripropylentetramin, oder Dialkylaminopolyalkylenamine, wie N,N-Ditalgfett-dipropylentriamin.

[0036] Weiterhin können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Amidoamine eingesetzt werden, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 200 bis 100.000, insbesondere 250 bis 80.000, die durch Kondensieren von ein- und mehrwertigen Carbonsäuren und mindestens zweiwertigen Aminen hergestellt werden können und mindestens eine basische Aminogruppe enthalten, beispielsweise ein Kondensationsprodukt aus 1 mol Stearinsäure und 1 mol Hexamethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 1 mol Ölsäure und 1 mol Ethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 1 mol C₁₀/C₁₂-Fettsäure und 1 mol Isophorondiamin, ein Kondensationsprodukt aus 1 mol Adipinsäure und 2 mol Hexamethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 1 mol Phthalsäure und 2 mol Ethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 1 mol Ölsäure und 1 mol Ethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 2 mol Adipinsäure und 3 mol Hexamethylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 3 mol Terephthalsäure und 2 mol Butylendiamin, ein Kondensationsprodukt aus 4 mol Adipinsäure und 3 mol Hexamethylendiamin.

[0037] Als Amine können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung auch Esteramine eingesetzt werden, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 200 bis 100.000, insbesondere 300 bis 10.000, die durch Veresterung von Alkanolaminen mit Carbonsäuren hergestellt werden können, beispielsweise Ester aus Stearinsäure und Ethanolamin, Ester aus Ölsäure und N,N-Dimethyl-ethanolamin, Ester aus Talgfettsäure und Diethanolamin, Ester aus Kokosfettsäure und Triethanolamin, Ester aus Phthalsäure und Ethanolamin.

[0038] Es können auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung N-Alkyl-, N-Alkenyl- oder N-Hydroxyalkylglucamine oder -morpholine mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

[0039] Vorzugsweise ist das Amin mindestens eines aus Aminen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus Talgfettamin, hydriertem Talgfettamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, 2-Propylheptylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Cetylamin, Stearylamin, Palmitylamin, Oleylamin, Kokosfettamin, mono- α -verzweigten sekundären Aminen, bis- α -verzweigten sekundären Aminen der allgemeinen Formel (I)



wobei die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₀-Alkylreste sind.

Komponente (c)

[0040] Komponente (c) des erfindungsgemäßen Gemisches ist mindestens eine Säure, ausgewählt aus Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen, die gemäß einer Ausführungsform keine aromatischen Reste enthalten.

[0041] Bevorzugt sind dabei Phosphor enthaltende Säuren.

[0042] Als Komponente (c) können gesättigte oder ungesättigte organische Säuren mit ein oder zwei Carbonsäuregruppen und bis zu 15 C-Atomen, insbesondere bis zu 10 C-Atomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Caprinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Sebacinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Glyoxylsäure, sowie Mineralsäuren eingesetzt werden.

[0043] Beispiele für erfindungsgemäße Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, meta-Kieselsäure, Borsäure, Heteropolysäuren des Wolframs oder Molybdäns, saure Ionenaustauscher, saure Silikate oder Alumosilikate, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure. Bevorzugt werden Phosphor enthaltende Säuren eingesetzt. Beispiele sind Phosphorsäure, Diphosphorsäure, Triphosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure, Phosphonsäuren, primäre und sekundäre Phosphorsäureester, primäre und sekun-

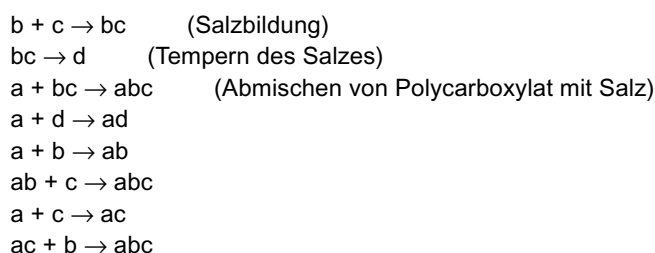
däre Phosphorsäureamide, wie Phosphorsäure-2-ethyl-hexyl-, -oleyl- oder -ditalgfettamid sowie Phosphonsäuren wie Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

[0044] Die erfindungsgemäßen Gemische, die die Komponenten (a), (b) und (c) enthalten, enthalten erfindungsgemäß weniger als 24 Gew.-%, bevorzugt maximal 20 Gew.-% Triphosphat, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere maximal 5 Gew.-% Triphosphat. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Gemische im wesentlichen oder vollständig frei von Triphosphat.

Die erfindungsgemäßen Gemische, die die Komponenten (a), (b) und (c) enthalten, enthalten gemäß einer Ausführungsform der Erfindung maximal 20 Gew.-% LAS, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere maximal 5 Gew.-% LAS. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Gemische im wesentlichen oder vollständig frei von LAS.

Herstellung der Gemische

[0045] Zur Herstellung der Gemische können die Komponenten (a), (b) und (c) in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. Die Herstellung der Gemische (abc) aus Polycarboxylat (a), Amin (b) und Säure (c) kann nach dem folgenden allgemeinen Schema erfolgen:



[0046] Die Herstellung der Gemische kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung erfolgen, indem Amin (b) und Säure (c) zuerst bei 10 bis 150°C neutralisiert werden und das Neutralisationsprodukt (z.B. Alkylammoniumphosphat) zum Polycarboxylat zugemischt wird. Die Neutralisation von Aminen und Säuren kann in Substanz oder in einem Verdünnungsmittel erfolgen. Die Durchführung in Substanz wird beispielsweise in einem Extruder bei 20 bis 150 °C durchgeführt, indem beispielsweise gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Phosphorsäure und geschmolzenes Talgfettamin eindosiert werden. Das Alkylammoniumphosphat wird als Schmelze ausgetragen und kann in Form von Strängen oder Granulat konfektioniert werden. Als Verdünnungsmittel für die Neutralisation können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Wasser, Aceton, Methanol, Ethanol, Glycerin, Tenside, nichtionische Tenside, wie Alkoxylierungsprodukte aus Oxooder Fettalkoholen, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, blockweise verknüpfte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole verwendet werden.

[0047] Wenn Phosphorsäure als Komponente (c) eingesetzt wird, kann die Herstellung der Gemische gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorteilhafterweise erfolgen, indem Alkylamine und Phosphorsäuren zunächst bei 10 bis 150°C zur Neutralisationsreaktion gebracht werden und die salzartigen Neutralisationsprodukte dann auf bis zu 250°C erhitzt werden. Die getemperten Alkylammoniumphosphate unterliegen bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C zumindest teilweise unter Abspaltung von Wasser einer Umwandlung in Alkylammoniumpolyphosphate und Alkylaminphosphorsäureamide (Komponente (d)). Die Kondensation kann in einem Verdünnungsmittel oder vorzugsweise in Substanz durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel eignen sich hochsiedende Verdünnungsmittel wie Glycerin, Tenside, nichtionische Tenside, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol, blockweise verknüpfte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Als Reaktionsapparat kann ein Extruder, Knetter oder Schaufeltrockner verwendet werden. Die getemperten Addukte aus Alkylamin und Phosphorsäuren werden dann zum Polycarboxylat zugemischt.

[0048] Man kann auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Isolierung des Umsetzungsproduktes aus Amin und Säure vermeiden, indem man das Polycarboxylat (a) in Form einer wäßrigen Lösung oder, falls die Polycarboxylate (a) in Wasser nicht vollständig löslich sind, auch in Form einer Suspension zuerst mit Säuren (c) und dann mit Aminen (b) versetzt. Die Polycarboxylate können bei dieser Vorgehensweise in Form der Anhydride, Säureformen oder Alkalisalzformen eingesetzt werden. Werden die Polycarboxylate in Form der Anhydride oder Säuren eingesetzt, so kann nach Zugabe der Amine (b) und Säuren (c) eine Neutralisation mit Alkalien durchgeführt werden.

[0049] Die Herstellung der Gemische kann gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung erfolgen, indem die Polycarboxylate (a) in Form einer wäßrigen Lösung oder Suspension zuerst mit Aminen (b) und dann mit Säuren (c) versetzt werden. Die weitere Neutralisation kann wie vorstehend beschrieben erfolgen.

[0050] Entstehen bei der Polymerisation Anhydride der Polycarboxylate, so können gemäß einer Ausführungsform

der Erfindung auch diese Anhydride mit den Komponenten (b) und (c) abgemischt werden. Anschließend kann die Hydrolyse mit Alkalien und Überführung in eine wäßrige Lösung oder Suspension erfolgen.

[0051] Die Polycarboxylate werden üblicherweise in Waschmitteln in Form der Alkalisalze eingesetzt. Die Neutralisation der Polycarboxylate kann vor oder nach der Zumischung von Alkylamin und Phosphorsäure erfolgen. Meist werden dann die Mischungen bis zu einem pH-Wert neutralisiert, der zwischen 6 und 10 liegt.

[0052] Wenn die Polycarboxylate in fester Form erhältlich sind, so können auch die Polycarboxylatpulver oder -granulate mit den Salzen aus (b) und (c) abgemischt werden. Feste Polycarboxylate können in Form von Pulvern oder Granulaten anfallen. Beispielsweise kann eine Lösung eines Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure oder seines Salzes durch Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung in ein festes Pulver überführt werden. Bei der Fällungspolymerisation von Maleinsäureanhydrid und Isobuten in organischen Lösemitteln entsteht ein festes Polycarboxylatpulver, das das Polycarboxylat in der Anhydridform enthält. Solche oder ähnlich hergestellte festen Polycarboxylate können dann mit festen Addukten aus den Aminen (b) und Säuren (c) abgemischt werden. Die festen Addukte aus (b) und (c) erhält man beispielsweise durch Umsetzung von Talgfettamin und Phosphorsäure im Extruder und anschließender Formgebung der Schmelze, oder indem die Amine (b) und die Säuren (c) in einem Verdünnungsmittel zur Neutralisation gebracht werden, in dem das Addukt aus (b) und (c) unlöslich ist und ausfällt. Beispielsweise kann man 2-Ethylhexylamin oder Talgfettamin und Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure in Aceton oder Toluol zur Reaktion bringen, so daß das Addukt in Form eines Pulvers anfällt.

[0053] Die möglichen Vorgehensweisen werden nachstehend beispielhaft verdeutlicht: Maleinsäureanhydrid und Isobuten werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in einem organischen Lösemittel radikalisch in Form einer Fällungspolymerisation polymerisiert und das entstehende Polymer in der Anhydridform durch Filtration isoliert. Das Polymer wird in der Anhydridform als Aufschlammung in Wasser zuerst mit Alkylammoniumphosphat versetzt und dann mit Natronlauge neutralisiert.

[0054] Man kann auch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung das Polymere aus MSA mit Isobuten zuerst mit Natronlauge zu einer wäßrigen Natriumsalzlösung hydrolysieren und dann mit Alkylammoniumphosphat versetzen. Man kann die wäßrige Natriumsalzlösung des Maleinsäure/Isobutencopolymers auch zuerst mit Alkylamin und anschließend mit Phosphorsäure versetzen. Man kann aber auch zuerst Phosphorsäure und anschließend Talgfettamin zugeben. Man kann auch zuerst ein Kondensationsprodukt aus Talgfettamin und Phosphorsäure bei 200 °C herstellen und dieses dann zu der wäßrigen Natriumsalzlösung des Copolymeren geben.

[0055] Man kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eine wäßrige Lösung aus Polyacrylsäure in der Säureform zuerst mit Alkylamin und dann mit Phosphorsäure versetzen.

[0056] Man kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eine Lösung aus Polyacrylsäuren zuerst mit Natronlauge neutralisieren und dann mit Talgfettamin-Phosphorsäuresalz versetzen.

[0057] Die erfindungsgemäßen Gemische (abc) können klar in Wasser löslich sein. Es können sich aber auch Suspensionen ergeben, wenn eine oder mehrere Komponenten der Mischung (abc) nicht in Wasser löslich ist. In diesen Fällen kann es hilfreich sein, durch intensives Rühren oder Scheren eine möglichst feinteilige Suspension zu erzeugen. Dies kann mit Hilfe einer Dispergier- und Homogenisiermaschine, eines Intensivmischers, mit Schneidmessern ausgestatteten schnellrotierenden Rührorgans, Kalanders oder unter Einwirkung von Ultraschall erreicht werden.

[0058] Die erfindungsgemäßen Gemische können in Waschmitteln verwendet werden, insbesondere als Inkrustationsinhibitor oder Scale-Inhibitor. Sie können zudem in Geschirreinigerformulierungen verwendet werden, insbesondere als Inkrustationsinhibitor oder Belagsinhibitor.

Waschmittelformulierungen

[0059] Die Erfindung betrifft auch Waschmittelformulierungen, enthaltend mindestens ein Tensid und ein Gemisch aus

- (a) mindestens einem Polycarboxylat mit mindestens drei Carboxylgruppen, wie in Anspruch 6 definiert,
- (b) mindestens einem Amin, dessen pK_s -Wert größer ist als der um 1 verminderte pH-Wert einer 1 gew.-%igen Waschflotte des Waschmittels,
- (c) mindestens einer Säure, ausgewählt aus Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen und maximal 10 C-Atomen,

und gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile, mit der Maßgabe, daß das Waschmittel weniger als 24 Gew.-% Triphosphat enthält.

[0060] Weiterhin betrifft die Erfindung Waschmittel enthaltend mindestens ein Tensid und ein erfindungsgemäßes Gemisch und gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile.

[0061] Gemäß einer Ausführungsform enthalten die Waschmittel 0,01 bis 40, vorzugsweise 0,1 bis 30, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% der Komponente (a), 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,03 bis 10, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% der

Komponente (b), und 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,02 bis 10, insbesondere 0,03 bis 8 Gew.-% der Komponente (c).

[0062] Die Gemische aus (a), (b) und (c) werden gemäß einer Ausführungsform in einer Menge von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% in Waschmittelformulierungen eingesetzt.

[0063] Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den U.S.A. und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engr. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden.

[0064] Unter phosphatreduzierten Waschmitteln sollen solche Formulierungen verstanden werden, die höchstens 25 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als Pentanatriumtriphosphat. Bei den Waschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nichtionische oder Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden in Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%.

Tenside

[0065] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

[0066] Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole oder deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

[0067] Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkylsulfonate sowie Seifen, wie die Salze von C₈ bis C₂₄-Carbonsäuren.

[0068] Weitere geeignete anionische Tenside sind N-Acylsarkosinate mit aliphatischen gesättigten oder ungesättigten C₈- bis C₂₅-Acylresten, vorzugsweise C₁₀- bis C₂₀-Acylresten, wie N-Oleoylsarkosinat.

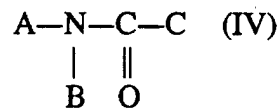
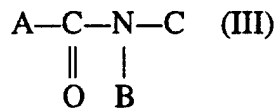
[0069] Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS). Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polymeren in LAS-armen Waschmittelformulierungen mit weniger als 4%, besonders bevorzugt in LAS-freien Formulierungen eingesetzt.

[0070] Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)-ammoniumsalze.

[0071] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 20 mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

[0072] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten durchschnittlich 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

[0073] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen (III) bzw. (IV)



5

10

15

wobei A ein C₆- bis C₂₂-Alkyl-, B ein H oder C₁- bis C₄-Alkyl- und C ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl-, B für CH₃- und C für einen C₅- oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3 bis 12 mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

[0074] Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der WO 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel (V)



20

in der

25

- R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,
- R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,
- A für C₂- bis C₄-Alkylen steht,
- n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und
- x einen Wert von 1 bis 6 hat.

30

[0075] Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

Builder

35

[0076] Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem einen oder mehrere anorganische Builder. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

40

[0077] Geeignete anorganische Builder sind beispielsweise Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B,P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US 4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO 94/24251.

45

[0078] Weitere geeignete anorganische Builder sind beispielsweise amorphe oder kristalline Silikate, wie amorphe Disilikate, kristalline Disilikate, wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

[0079] Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

50

[0080] Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50 Gew.-% eingesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden anorganische Builder in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% eingesetzt. Sie werden in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

55

[0081] In pulver- oder granulatförmigen sowie in flüssigen Waschmittelformulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen mit anorganischen Buildern

EP 0 906 394 B1

enthalten. Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel können außerdem als sonstige übliche Bestandteile ein Bleichsystem, bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator enthalten.

5 Bleichmittel

[0082] Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonat in Form ihrer Alkali-, insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkali- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren bzw. -Salze sind z.B. Mg-Monoterephthalat, Phthalimidopercapronsäure und Dodecan-1,10-dipersäure. Ein Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist Kaliumperoxomonosulfat (Oxon).

[0083] Geeignete Bleichaktivatoren sind beispielsweise

- 15 - Acylamine, wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin
- acylierte Lactame, wie Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam
- 20 - substituierte Phenolester von Carbonsäuren, wie Na-acetoxybenzolsulfonat, Na-octanoyloxybenzolsulfonat und Na-nonanoyloxybenzolsulfonat
- acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose
- 25 - Anthranilderivate, wie 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil
- Enolester, wie Isopropenylacetat
- Oximester, wie O-Acetylacetonoxim
- 30 - Carbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid.

[0084] Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-nonanoyloxy-benzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt. Die Bleichaktivatoren werden Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6,0 Gew.-% zugesetzt.

[0085] Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonylamine, wie sie in US 5 360 568, US 5 360 569 und EP-A-0 453 003 beschrieben sind, und Mn-Komplexe, siehe WO 94/21777. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie darin in Mengen bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Falle der sehr aktiven Mangankomplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.% enthalten.

40 Enzyme

[0086] Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich um üblicherweise in Waschmitteln eingesetzte Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes der Enzyme beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind beispielsweise Savinase und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist beispielsweise Lipolase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist beispielsweise Celluzym (Hersteller Novo Nordisk).

50 Sonstige übliche Bestandteile

[0087] Die Waschmittel enthalten als sonstige übliche Bestandteile vorzugsweise Soil release Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich beispielsweise um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren, oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, siehe US 3 557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US 5 142 020.

[0088] Weitere geeignete Soil release Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, siehe US 4 746 456, US 4 846 995, DE-A-3 711 299, US 4 904 408, US 4 846 994 und US 4 849 126 oder modifizierte Cellulosen, wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

[0089] Vergrauungsinhibitoren und Soil release Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil release Polymere sind die aus der US 4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500 - 8.000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7.500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und Blöcke aus Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1.500 bis 25.000.

[0090] Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 42,5 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Bleichaktivators,
- 0 bis 1, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-% eines Bleichkatalysators,
- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors auf Basis von wasserlöslichen Homopolymerisaten von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol, wasserlöslichen Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon, vernetzten Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise bis zu 250 µm, wobei diese Copolymerisate 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% N,N'-Divinylethylenharnstoff als Vernetzer enthalten. Weitere Farbübertragungsinhibitoren sind wasserlösliche und auch vernetzte Polymerisate von 4-Vinylpyridin-N-oxid, die durch Polymerisieren von 4-Vinylpyridin und anschließende Oxidation der Polymeren erhältlich sind,
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Gemisches aus Komponenten (a), (b) und (c),
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Lipase,
- 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers,
- weniger als 24 Gew.-%, bevorzugt maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere kein Triphosphat,
- gemäß einer Ausführungsform maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere kein LAS,

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

[0091] In farbschonenden Spezialwaschmitteln (beispielsweise in sogenannten Colorwaschmitteln) wird oft auf ein Bleichsystem vollständig oder teilweise verzichtet. Ein typisches pulver- oder granulatförmiges Colorwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 3 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Bleichmittels,

EP 0 906 394 B1

- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors, siehe oben,
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Gemisches aus den Komponenten (a), (b) und (c),
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0,2 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 0,2 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers, z.B. einem Pffropfpolymerisats von Vinylacetat auf Polyethylenglykol,
- weniger als 24 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere kein Triphosphat,
- gemäß einer Ausführungsform maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10 Gew.-%, insbesondere kein LAS,

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

[0092] Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können als sonstige übliche Bestandteile bis zu 60 Gew.-% an anorganischen Stellmitteln enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln.

[0093] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 950 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten, wie 550 bis 950 g/l, und zeigen einen Granulataufbau.

[0094] Die erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel enthalten beispielsweise

- 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-% eines Farbübertragungsinhibitors (siehe oben),
- 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines oben beschriebenen erfindungsgemäßen Gemisches,
- 0 bis 1,0 Gew.-% Protease,
- 0 bis 1,0 Gew.-% Cellulase,
- 0 bis 1,5 Gew.-% eines Soil release Polymers und/oder Vergrauungsinhibitors,
- 0 bis 60 Gew.-% Wasser,
- 0 bis 10 Gew.-% Alkohole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol oder Glycerin,

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

[0095] Die Waschmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten. Als weitere Zusätze können gegebenenfalls beispielweise Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer und Korrosionsinhibitoren enthalten sein.

[0096] Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische sind die nachstehenden Waschmittelformulierungen geeignet. Die Zusammensetzungen A - M sind Kompaktwaschmittel, N und O sind Beispiele für Colorwaschmittel, und die Formulierung P ist ein strukturiertes Flüssigwaschmittel. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

TAED: Tetraacetylenhydramin
Soil release Additiv 1: Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalat im Molverhältnis 3:2, Molmasse des ein-kondensierten Polyethylenglykols 4.000, Molmasse des Polyesters 10.000
Soil release Additiv 2: Pffropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse 8.000, Molmasse des Pffropfpolymerisats 24.000
EO: Ethylenoxid

Waschmittelzusammensetzungen A-P

5

10

15

20

25

30

35

Bestandteile	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
lin. Alkylbenzolsulfonat			6	6	1	8	9	7,5						2,5		7,5
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylsulfat	9	9	2	3	12			1,5	10	9	9	9	9	5	9	2
C ₁₂ -Fettalkohol x 2 EO-sulfat									3						2	
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol x 4 EO								3	4,5			4	4			
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol x 7 EO	10	10												13,5		4
C ₁₃ -C ₁₅ -Oxoalkohol x 7 EO			7		5	8	10			10	10					
C ₁₃ -C ₁₅ -Oxoalkohol x 11 EO				4,5				3						2	7	
C ₁₆ -C ₁₈ -Glucamid									4							
C ₁₂ -C ₁₄ -Alkylpolygluco- sid												4				
C ₈ -C ₁₈ -Fettsäuremethyl- tetraglykolamid													6			

(Fortsetzung der Tabelle)

40

45

50

55

Bestandteile	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
5 Seife	2	2	1		0,5	2	0,5	0,6	1	2	2	2	2	1,5	2	
Na-metasilikat x 5,5 H ₂ O	2	2	3,5			3				2	2	2	2			
10 Na-Silikat				8			2,5	4						0,5		
Mg-Silikat					0,8								0,5			
15 Zeolith A	18	24	36	35	15	30	36,5	25	20	36	24	36	36		55	25
Zeolith P	18													36		
Schichtsilikat SKS 6 (Hoechst AG)		12			14				12							
20 amorphes Natriumdis- silikat										12	12					
Natriumcarbonat	12	12	12	11		15	10,5	10	8		12	12	12		6	
25 Natriumhydrogencar- bonat					9									6,5		
Natriumcitrat					5			7	4							4
30 TAED	4	4	3,5	3,5	5,5	3	4	3,8	5	4	4	4	4			

35

40

45

50

55

(Fortsetzung der Tabelle)																
Bestandteile	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
Perborat-4-H ₂ O				20		20		24								
Perborat-2-H ₂ O			15				14,5									
Percarbonat	15	15			18				20	15	15	15	15			
Carboximethylcellulose	1	1	1,5	2,5	0,5	2	1	1,3	1,5	1	1	1	1	1	1	
Soil release Additiv 1	0,8	0,8	0,8		0,5			0,5	0,5			0,5	0,5	0,5		
Soil release Additiv 2												0,5	0,5			
Lipase					0,2	0,5		0,5	0,5			0,5	0,5			0,5
Protease					0,5	0,5		0,5	0,5			0,5	0,5		1	0,5
Cellulase					0,3							0,2				0,2
Natriumsulfat	3	3	3	1,5	3,5	3	3,5	2,4		3	3	2,4	1,3	2		
Ethanol																
Cobuilder 1	5	5	5	5	5	5	8	5	5	5	5	5	5	5	5	15
Phosphonat									0,2				0,2			0,5
opt. Aufheller	0,2	0,2	0,2		0,2			0,2	0,2			0,2	0,2			0,2
Farbübertragungsinhibitor														1,5	1	
Wasser			3,5		3,5				0,3	1	1	1		22,5	11	40,6

Geschirreinigerformulierungen

[0097] Die Gemische aus (a), (b) und (c), wie sie vorstehend beschrieben sind, werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Geschirreinigerformulierungen verwendet, insbesondere als Inkrustationsinhibitor und/oder Belagsinhibitor.

[0098] Die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Mittel und Mengen gelten auch für die Geschirreinigerformulierungen.

[0099] Die Geschirreinigungsmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Geschirreinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Sie enthalten üblicherweise Natriumcitrat, Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Nachstehend sind Geschirreinigerformulierungen beispielhaft angeführt. (N = Vergleich), in denen die erfindungsgemäßen Gemische eingesetzt werden können.

Geschirreinigerformulierungen A-P

Inhaltsstoffe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P
Na-Citrat * 2 H ₂ O	30	20	-	-	20	30	35	45	-	35	-	-	-	-	-
Na-Carbonat	-	20	34	-	40	27	25	15	-	15	10	5	20	-	-
Na-Hydrogencarbonat	-	-	-	47	-	27	7	15	67	-	-	-	35	-	-

Inhaltsstoffe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P
Na-Disilikat	31,2	15	29	10	24	-	15	5	-	-	-	-	-	-	-
Kristallines Na-Disilikat (δ -Na ₂ Si ₂ O ₅)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
Na-Metasilikat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	31	-	-	-
Na-Triphosphat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	30	-	-
Komplexbildner ⁽¹⁾	-	5	10	-	-	-	-	-	15	-	-	20	-	-	20
Natriumhydroxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
Wäßrige KOH-Lösung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	60
Na-Perborat Monohydrat	4	4	-	-	7	7	5	8	8	-	-	15	-	-	-
Na-Perborat Tetrahydrat	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-Percarbonat	-	-	15	15	-	-	-	-	-	12	-	-	15	-	-
TAED	4	4	2	2	2	2	-	3	3	3	-	4	3	-	-
Nichtionisches schaumarmes Tensid	1,5	1,5	2	2	2	2	4	2	2	2	2	2	2	-	-
Enzyme (Protease + Amylase)	4	4	3	3	-	-	3	2	2	3	-	-	3	-	-
Phosphonat ⁽²⁾	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Na-Gluconat	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymerer Belagsinhibitor	7	6	5	6	5	5	6	5	3	6	3	3	2	6	4
Na-Sulfat	10	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	13	-	-	-	-
Na-Dichlorisocyanurat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Kalium-Wasserglas (30%ig)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	5
Wasser	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26	11

(1) NTA, MGDA, EDDS, ADA

(2) HEDP, PBTC, ATMP

Nachstehend werden die erfindungsgemäßen Gemische, Waschmittel und Reinigungsmittel anhand von Beispielen näher erläutert. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung von Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz

5 **[0100]** 535 g Talgfettamin werden in 1.500 ml Aceton gelöst und unter Rühren mit 261 g 75%iger Phosphorsäure versetzt. Der Niederschlag wird über eine Nutsche abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 720 g. Das Salz besitzt wachsartige Konsistenz.

Beispiel 2

10

Herstellung von Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz

15 **[0101]** In einem Becherglas werden 13,5 g Talgfettamin bei 60 °C aufgeschmolzen und unter Umrühren mit einem Spatel mit 6,5 g 75%iger Phosphorsäure versetzt. Dabei steigt die Temperatur der Paste an. Nach dem Abkühlen erhält man ein weiches Wachs, das sich leicht zerschneiden läßt.

Beispiel 3

20 **[0102]** 20 g des in Beispiel 1 hergestellten Salzes werden in einen 100 ml Rundkolben, der mit Stickstoff gespült wird, eingefüllt und für 4 Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der wachsartige Inhalt zerkleinert und analytisch untersucht. Er besteht zu 1/3 aus Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz und zu 2/3 aus einem Kondensationsprodukt aus Talgfettamin und Phosphorsäure.

Beispiel 4

25

Herstellung von Talgfettamin-Polyphosphorsäure-Salz

30 **[0103]** 56 g Talgfettamin werden in 150 ml Toluol bei 70 °C gelöst und mit 16 g Polyphosphorsäure innerhalb 15 Minuten versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 5

35 **[0104]** 13,7 g Talgfettamin werden bei 60 °C in 40 g Glycerin gelöst und mit 6,5 g 75%iger Phosphorsäure versetzt. Man erhält eine viskose Paste.

Beispiel 6 - 8

40 **[0105]** In einem Becherglas werden Talgfettamin, ein Umsetzungsprodukt aus einem C₁₆/C₁₈-Oxoalkohol mit 7 mol Ethylenoxid (nichtionisches Tensid) und Wasser gemäß Tabelle 1 bei 60 °C hergestellt und mit 75%iger Phosphorsäure versetzt. Man erhält viskose Pasten, die beim Abkühlen wachsartig weich erstarren.

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Talgfettamin [g]	nichtionisches Tensid [g]	Wasser [g]	75%ige Phosphorsäure [g]
6	50	20	30	32
7	50	40	10	32
8	30	40	30	14

20 Herstellung der Abmischungen*Beispiel 9*

25 **[0106]** Wäßrige Lösungen von Polycarboxylaten in der Natriumform werden gemäß Tabelle 2 mit Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz versetzt und mit Hilfe einer Dispergiermaschine (Ultra Turrax) möglichst feinteilig dispergiert. Es resultieren je nach Polymer klare Lösungen bis trübe Suspensionen.

30 **Tabelle 2**

Beispiel Nr.	100 g Polymerlösung Nr.	Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz aus Bsp. 1 [g]	Talgfettamin-Polyphosphorsäure-Salz aus Bsp. 4 [g]	Aussehen der Abmischungen	Feststoffgehalt des Gemisches [%]
9	1	4,0	-	S	43
10	2	4,3	-	L	48
11	3	4,5	-	S	50
12	4	4,5	-	S	46
13	1	-	4,0	S	44
14	2	-	4,3	L	48
15	3	-	4,5	S	48
16	4	-	4,5	S	45

55 Polymer Nr. 1: Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure im Verhältnis 70:30 in Form des Natriumsalzes, 40%ig, Molgewicht 70.000

Polymer Nr. 2: Copolymer aus Maleinsäure und Diisobuten in Form des Natriumsalzes, 44%ig, Molgewicht 4.000

EP 0 906 394 B1

Polymer Nr. 3: Polyacrylsäure in Form des Natriumsalzes, 45%ig, Molgewicht 8.000
 Polymer Nr. 4: Polyasparaginsäure, Natrium Salz, 42%ig, Mol-gewicht 30.000
 S: trübe Lösung
 L: klare Lösung

5

Beispiel 17

10

[0107] 40 g eines Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten mit Molgewicht 6.000 (das in der Anhydridform vorliegt) werden in 40 ml Wasser suspendiert und mit 4 g Talgfettamin-Phosphorsäure-Salz versetzt. Die Suspension wird mit 50 gew.-%iger Natronlauge neutralisiert, bis der pH-Wert der Lösung zwischen 7 und 8 liegt und das Polymer gelöst ist. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 44%.

Beispiel 18

15

[0108] 40 g des Polymeren aus Beispiel 17 werden als Aufschlämmung in 40 ml Wasser mit 4 g Talgfettamin-Polyphosphorsäure-Salz versetzt und mit Natronlauge hydrolysiert. Der Feststoffgehalt der resultierenden Lösung beträgt 43%.

Beispiel 19

20

[0109] 0,1 kg des Talgfettamin-Phosphorsäure-Salzes aus Beispiel 1 werden mit 0,9 kg eines pulverförmigen Copolymeren aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure in der Natrium Salzform, das durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Lösung hergestellt wurde, in einem Schaufelmischer gemischt. Man erhält ein gut rieselfähiges Pulver.

25

[0110] 0,05 kg der Pulvermischung werden mit 0,95 kg eines pulverförmigen Waschmittels in einem Schaufelmischer gemischt, bis eine gleichmäßige Verteilung erreicht ist.

[0111] Das so erhaltene Pulverwaschmittel C hat dann folgende Zusammensetzung:

30

35

40

Zeolith A	36%
Natriumcarbonat	12%
Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz	6%
C ₁₂ /C ₁₈ -Alkylsulfat-Natrium Salz	2%
Seife	1%
Umsetzungsprodukt aus C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol und 7 mol Ethylenoxid	7%
Na-metasilikat x 5H ₂ O	3,5%
TAED	3,5%
Tylose CR 1500	1,5%
Natriumsulfat	3%
Na-perborat-monohydrat	15%
Wasser	4,5%
Gemisch aus 10% Talgfettamin-Phosphorsäuresalz und 90% Copolymer aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure in der Natriumform	5%

45

[0112] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische aus Beispiel 1 bis 8 wurden die in Tabelle 3 beschriebenen Waschmittelformulierungen unter Verwendung des Pulverwaschmittels C hergestellt.

50

[0113] Tabelle 3 enthält die Ergebnisse, die bei der Prüfung der inkrustationsinhibierenden Wirkung erzielt wurden. Die in der Tabelle beschriebenen Waschmittelformulierungen wurden dabei jeweils zum Waschen von Testgewebe aus Baumwolle verwendet. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Nach dieser Art von Wäschen wurde der Aschegehalt des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe jeweils veraschte.

55

<i>Waschbedingungen</i>	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago
Zahl der Waschzyklen	15
Waschflotte	250 ml-Flotte
Waschdauer	30 min bei 60 °C
Waschmitteldosierung	4,5g/l

(fortgesetzt)

Waschbedingungen	
Wasserhärte	22,4° dH (4 mmol Ca/l; Ca:Mg = 4:1)
Prüfgewebe	20 g Baumwolle-Nesselgewebe

Tabelle 3

Inkrustationsinhibierung verschiedener Cobuilder bzw. Gemische

Beispiel	Vergleichs- beispiel	Cobuilder- Gemische gemäß Beispiel	WM-Formulierung gemäß Tabelle 2	Gehalt an Gemisch in Formulierung [%]	Asche [%]
----------	-------------------------	---	---------------------------------------	--	--------------

20		9	C	5	1,89
21		10	C	5	1,05
22		11	C	5	2,07
23		12	C	5	3,2
24		13	C	5	1,37
25		14	C	5	0,59
26		15	C	5	0,6
27		16	C	5	1,22
	1	ohne Zusatz	C	0	5,2
	2	Polymerlösung 1	C	5	3,87
	3	Polymerlösung 2	C	5	3,35
	4	Polymerlösung 3	C	5	2,89
	5	Polymerlösung 4	C	5	4,38

[0114] Aus den in Tabelle 3 angegebenen Ergebnissen wird deutlich, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische die Aschebildung von Testgeweben erheblich vermindert wird. Dies entspricht einer wesentlich verbesserten Inkrustationsinhibierung auf dem Gewebe.

Geschirreinigungsmittel

[0115] Das Geschirreinigungsmittel E wurde zusammengemischt und hat folgende Zusammensetzung:

5

Natriumcitrat * 2 H ₂ O	20%
Natriumdisilikat amorph	24%
Natriumcarbonat	40%
Natriumperborat * 1 H ₂ O	7%
TAED	2%
nichtionisches schaumarmes Tensid	2%
Belagsinhibitor	5%

10

[0116] Beispiele für den Belagsinhibitor lauten:

15

a) Gemisch aus 10% Talgfettamin-Phosphorsäuresalz und 90% Copolymer aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure in der Natriumform

20

b) Gemisch aus 10% Talgfettamin-Phosphorsäuresalz und 90% Copolymer aus 50% Maleinsäure und 50% Isobuten in der Natriumform

25

c) Gemisch aus 10% Talgfettamin-Phosphorsäuresalz und 90% Polyacrylsäure (MW: 8000) in der Natriumform

d) Gemisch aus 10% Talgfettpolyaminphosphorsäurezusatz und 90% Polyacrylsäure

30

[0117] Die Prüfung auf belagsinhibierende Wirkung wird in der Weise durchgeführt, daß man 4 g der oben beschriebenen Geschirreinigerformulierung pro Liter Trinkwasser von 10°dH verwendet. In einer Haushaltsgeschirrspülmaschine des Typs Miele G 590 SC werden 15 Waschzyklen mit einem Geschirr durchgeführt, das aus schwarzen Porzellantellern, Messern und Trinkgläsern bestand. Nach den 15 Waschzyklen wurde das Geschirr visuell beurteilt. Die Note 0 bedeutet, daß auch nach 15 Zyklen kein Belag auf dem Geschirr zu sehen ist, die Note 9 bedeutet dagegen einen sehr starken Belag. Die Noten 1-8 sind zwischen den Noten 0 und 9 liegende Abstufungen. Die Spülergebnisse sind in der Tabelle angegeben. Wie daraus ersichtlich sind die Gemische aus Aminen und Phosphorsäure und Polycarboxylat bessere Belagsinhibitoren als die üblicherweise verwendeten Polycarboxylate.

35

40

45

50

55

Tabelle 4

Geschirreinigungsmittel E

Beispiel	Vergleichs- beispiel	Polymerzusatz	Note bei			
			Kunststoff	Porzellan	Messer	Glas
	6	ohne	9	5	6	7
	7	Na-polyacrylat MW: 8000	9	3-4	4	4
	8	Copolymer Na- MS/AS MW: 70000	4-5	4	2-3	4
	9	Copolymer Na- MS/IB MW: 4000	4-5	2-3	2	4
28		c	3-4	2	2	3-4
29		a	3-4	2-3	3	3
30		b	2	1	1	1-2
31		d	2	1	1	2

Patentansprüche

1. Gemisch, enthaltend

(a) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Polycarboxylats mit mindestens 3 Carboxylgruppen, wobei das Polycarboxylat mindestens einen der Grundbausteine Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Asparaginsäure enthält, gegebenenfalls in Form eines Alkalunetallsalzes

(b) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Amins mit einem pK_s -Wert größer 9, und

(c) 0,1 bis 99 Gew.-% mindestens einer Säure, ausgewählt aus Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen und maximal 15 C-Atomen,

mit der Maßgabe, daß das Gemisch weniger als 24 Gew.-% Triphosphate enthält und die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

2. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das Amin (b) mindestens eines ist aus Aminen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus Talgfettamin, hydriertem Talgfettamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, 2-Propylheptylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Cetylamin, Stearylamin, Palmitylamin, Oleylamin, Kokosfettamin, mono- α -verzweigten sekundären Aminen, bis- α -verzweigten sekundären Aminen der

allgemeinen Formel (I)



wobei die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₀-Alkylreste sind, sowie Aminen der allgemeinen Formel (II)



wobei n einen ganzzahligen Wert von 0 bis 20 und m einen ganzzahligen Wert von 1 bis 4 hat, der Rest R⁵ ein C₁₋₃₀-, vorzugsweise C₁₋₂₀-, insbesondere C₁₋₁₀-Alkylrest, C₂₋₃₀-, vorzugsweise C₂₋₂₀-, insbesondere C₂₋₁₀-Alkylrest ist und jeder der Reste R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom ist oder wie für den Rest R⁵ definiert.

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Säure (c) eine Phosphor enthaltende Säure ist.
4. Verwendung eines Gemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Waschmitteln, insbesondere als Inkrustationsinhibitor.
5. Verwendung eines Gemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Geschirreinigerformulierungen, insbesondere als Inkrustationsinhibitor und Belagsinhibitor.
6. Waschmittel- oder Geschirreinigerformulierung, enthaltend mindestens ein Tensid und ein Gemisch aus

(a) mindestens einem Polycarboxylat mit mindestens drei Carboxylgruppen, wobei das Polycarboxylat mindestens einen der Grundbausteine Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Asparaginsäure enthält, gegebenenfalls in Form eines Alkalimetallsalzes

(b) mindestens einem Amin, dessen pK_s-Wert größer ist als der um 1 verminderte pH-Wert einer 1 gew.-%igen Waschflotte des Waschmittels,

(c) mindestens einer Säure, ausgewählt aus Mineralsäuren und organischen Säuren mit einer oder zwei Carboxylgruppen und maximal 15 C-Atomen,

und gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile, mit der Maßgabe, daß das Waschmittel oder der Geschirreiniger weniger als 24 Gew.-% Triphosphat enthält.

7. Waschmittel- oder Geschirreinigerformulierung, enthaltend mindestens ein Tensid und ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile.

8. Waschmittel- oder Geschirreinigerformulierung nach Anspruch 6 oder 7, enthaltend

0,01 bis 40 Gew.-% der Komponente (a),
 0,01 bis 20 Gew.-% der Komponente (b), und
 0,01 bis 20 Gew.-% der Komponente (c),

wobei die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe 100 Gew.-% ergibt.

9. Verwendung einer Waschmittelformulierung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 zur Reinigung von Textilien, insbesondere zur Inkrustationsinhibierung.
10. Verwendung einer Geschirreinigerformulierung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, speziell zur Inkrustations- und Belagsinhibierung.

Claims

1. A mixture composed of

- 5 (a) from 0.1 to 99 % by weight of at least one polycarboxylate having at least 3 carboxyls, the polycarboxylate comprising at least one of the structural units acrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, aspartic acid, in the form if desired of an alkali metal salt,
 (b) from 0.1 to 99 % by weight of at least one amine having a pK_a value of more than 9, and
 10 (c) from 0.1 to 99 % by weight of at least one acid selected from the group consisting of mineral acids and organic acids having one or two carboxyls and not more than 15 carbons,

with the proviso that the mixture contains less than 24 % by weight of triphosphates and the total amount of the ingredients is 100 % by weight.

15 2. A mixture as claimed in claim 1, wherein the amine (b) is at least one amine having at least four carbons, preferably tallow fatty amine, hydrogenated tallow fatty amine, octylamine, 2-ethylhexylamine, nonylamine, decylamine, 2-propylheptylamine, undecylamine, dodecylamine, tridecylamine, cetylamine, stearylamine, palmitylamine, oleylamine, coconut fatty amine, mono- α -branched secondary amines, bis- α -branched secondary amines of the formula (I)



25 where R^1 , R^2 , R^3 and R^4 independently are substituted or unsubstituted C_1 - C_{20} -alkyls, and amines of the formula (II)



30 where n is an integer from 0 to 20 and m is an integer from 1 to 4, R^5 is a C_{1-30} , preferably C_{1-20} , in particular C_{1-10} alkyl, or C_{2-30} , preferably C_{2-20} , in particular C_{2-10} alkenyl and each of R^6 , R^7 , R^8 and R^9 independently is hydrogen or is as defined for R^5 .

35 3. A mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein the acid (c) is a phosphorus-containing acid.

4. The use of a mixture as claimed in any of claims 1 to 3 in detergents, especially as an encrustation inhibitor.

5. The use of a mixture as claimed in any of claims 1 to 3 in rinse aid formulations, especially as an encrustation inhibitor or scale inhibitor.

40 6. A detergent or rinse aid formulation comprising at least one surfactant and a mixture of

- 45 (a) at least one polycarboxylate having at least three carboxyl groups, the polycarboxylate comprising at least one of the structural units acrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, aspartic acid, in the form if desired of an alkali metal salt,
 (b) at least one amine whose pK_a value is greater than the pH, reduced by 1, of a 1 % strength liquor of the detergent,
 (c) at least one acid selected from the group consisting of mineral acids and organic acids having one or two carboxyls and not more than 15 carbons,
 50 and, if desired, other customary constituents, with the proviso that the detergent or the rinse aid contains less than 24 % by weight of triphosphate.

7. A detergent or rinse aid formulation comprising at least one surfactant and a mixture as claimed in any of claims 1 to 3 and, if desired, other customary constituents.

55 8. A detergent or rinse aid formulation as claimed in claim 6 or 7, composed of

0.01-40 % by weight of component (a),
 0.01-20 % by weight of component (b), and
 0.01-20 % by weight of component (c),

5 the total amount of the ingredients being 100 % by weight.

9. Use of a detergent formulation as claimed in any of claims 6 to 8 for cleaning textiles, especially for inhibiting encrustation.

10 10. The use of a rinse aid formulation as claimed in any of claims 6 to 8 for cleaning hard surfaces, particularly tableware, especially for inhibiting encrustation and scaling.

15 **Revendications**

1. Mélange contenant

(a) au moins un polycarboxylate, à raison de 0,1% à 99% en poids, éventuellement sous la forme d'un sel d'un métal alcalin, possédant au moins 3 groupes carboxyle, le polycarboxylate comprenant au moins un motif parmi l'acide acrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique et l'acide aspartique,

(b) au moins une amine, à raison de 0,1% à 99% en poids, présentant un pK_s supérieur à 9, et

(c) au moins un acide, à raison de 0,1% à 99% en poids, parmi les acides minéraux et les acides organiques possédant un ou deux groupes carboxyle ainsi que 15 atomes de C au maximum,

25 avec la condition que le mélange contienne des triphosphates à raison de moins de 24% en poids, et que la quantité totale des constituants soit égale à 100% en poids.

2. Mélange selon la revendication 1, dans lequel la au moins une amine (b) est choisie parmi les amines possédant au moins quatre atomes de carbone, de préférence parmi l'amine grasse de suif, l'aminé grasse de suif hydrogénée, l'octylamine, la 2-éthylhexylamine, la nonylamine, la décylamine, la 2-propylheptylamine, l'undécylamine, la dodécylamine, la tridécylamine, la cétylamine, la stéarylamine, la palmitylamine, l'oléylamine, l'amine grasse, de coprah, les amines secondaires à ramification mono- α , les amines secondaires à ramification bis- α de formule générale (I)



40 dans laquelle les groupes R¹, R², R³ et R⁴ représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe alkyle en C₁ à C₂₀ qui est éventuellement substitué, ainsi que les. amines de formule générale (II)



45 dans laquelle n représente un nombre entier allant de 0 à 20 et m représente un nombre entier allant de 1 à 4, le groupe R⁵ représente un groupe alkyle en C₁ à C₃₀, de préférence en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, alcényle en C₂ à C₃₀, de préférence en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, et chaque groupe R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹ représente, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou bien il prend la signification du groupe R⁵.

50 3. Mélange selon la revendication 1 ou 2, l'acide (c) étant un acide contenant du phosphore.

4. Mise en oeuvre d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans des détergents, en particulier en tant qu'inhibiteur d'incrustation.

55 5. Mise en oeuvre d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans des formulations de produit à vaisselle, en particulier en tant qu'inhibiteur d'incrustation et inhibiteur de dépôt.

6. Formulation de détergent ou de produit à vaisselle, contenant au moins un tensio-actif et un mélange composé de

EP 0 906 394 B1

(a) au moins un polycarboxylate, éventuellement sous la forme d'un sel d'un métal alcalin, possédant au moins trois groupes carboxyle, le polycarboxylate comprenant au moins un motif choisi parmi l'acide acrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique et l'acide aspartique,

(b) au moins une amine présentant un pK_s supérieur à une valeur qui est égale au pH moins 1 d'un bain détergent à 1% en poids du détergent,

(c) au moins un acide choisi parmi les acides minéraux et les acides organiques possédant un ou deux groupes carboxyle ainsi que 15 atomes de C au maximum,

et, éventuellement, d'autres composants habituels,

avec la condition que le détergent ou le produit à vaisselle contienne des triphosphates à raison de moins de 24% en poids.

7. Formulation de détergent ou de produit à vaisselle, contenant au moins un tensio-actif et un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et, éventuellement, d'autres composants habituels.

8. Formulation de détergent ou de produit à vaisselle selon la revendication 6 ou 7, contenant

le composant (a) à raison de 0,01% à 40% en poids,

le composant (b) à raison de 0,01% à 20% en poids, et

le composant (c) à raison de 0,01% à 20% en poids,

dans laquelle la quantité totale des constituants est égale à 100% en poids.

9. Mise en oeuvre d'une formulation de détergent selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, pour nettoyer les textiles, en particulier pour inhiber les incrustations.

10. Mise en oeuvre d'une formulation de produit à vaisselle selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, pour nettoyer les surfaces dures, en particulier la vaisselle, spécifiquement pour inhiber les incrustations et les dépôts.