



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D 3/36
C 11 D 7/36
C 11 D 9/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

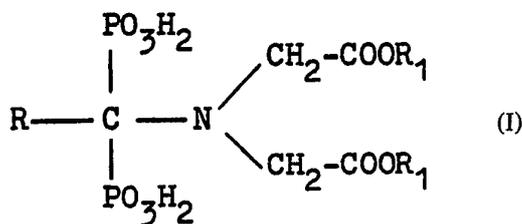
⑪

640 564

<p>⑳ Gesuchsnummer: 12723/78</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 14.12.1978</p> <p>⑳ Priorität(en): 19.12.1977 DE 2756516</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.01.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.01.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Werner Gohla, Niederkassel (DE) Dr. Klaus Hestermann, Erfstadt (DE) Dr. Joachim Kandler, Erfstadt (DE) Dr. Horst-Dieter Wasel-Nielen, Hürth (DE) Dr. Klaus Sommer, Heidelberg I (DE) Dr. Hans-Adolf Rohlf, Heidelberg (DE) Dr. Karl Merkenich, Rimbach (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Wasch- und Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 0,2 - 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I



in welcher R ein H-Atom oder einen Methylrest und R₁ ein H-Atom oder ein Alkalimetall- oder ein NH₄-Ion bedeuten.

In den deutschen Offenlegungsschriften 2141 983 und 2180101 werden Oligocarboxyalkanphosphonsäuren als Builder vorgeschlagen, da diese im Vergleich zu Pentanatriumtriphosphat einen wesentlich geringeren Phosphorgehalt besitzen. Obwohl vorerwähnte Builder über ein beachtliches Komplexbildervermögen für die Härtebildner des Wassers verfügen und sowohl zur Inkrustierungsinhibierung in Wasch- und Reinigungsmitteln als auch zur Reinigung von starren Gegenständen, wie Metallen oder Glas, mit Erfolg eingesetzt werden, ergaben sich bei der Anwendung dieser Gerüststoffe in Waschmittelformulierungen, deren Gehalt an Pentanatriumtriphosphat reduziert war, in bezug auf die Waschkraft keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Weiterhin werden in DE-OS 2437662 Wasch- und Reinigungsmittel vorgeschlagen, welche 0,5–10 Gew.-% 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure enthalten. Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure besitzen gegenüber solchen, die mit der vorgenannten Oligocarboxyalkanphosphonsäure ausgestattet sind, eine bessere Waschkraft. Jedoch stellt auch die 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure nicht die optimale Lösung für einen Builder dar, da sie nicht leicht zugänglich ist und ausserdem in relativ grossen Mengen im Waschmittel eingesetzt werden muss, um einen ausreichenden Effekt zu erreichen.

Schliesslich werden gemäss DE-OS 2327861 aminosubstituierte Alkanpolyphosphonsäuren, wie zum Beispiel die 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure oder die Dimethylaminomethandiphosphonsäure als Builder vorgeschlagen.

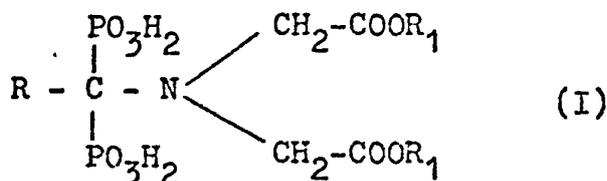
Ein wesentlicher Nachteil dieser Aminoalkanpolyphosphonsäuren beim Einsatz in einem Waschmittel ist ihre geringe Wasserlöslichkeit von etwa 2 Gew.-%, die mit einem langsamen Auflösungsverlauf verbunden ist. Letzterer ist im Waschvorgang, wo es von Bedeutung ist, dass unmittelbar nach der Wasserzugabe zum Waschgut die Härtebildner des Wassers vom Builder gebunden werden, äusserst wichtig. Weiterhin ist das für einen Builder charakteristische Kalkbindevermögen im Falle der Aminomethandiphosphonsäure nur bei einem pH-Wert von 7 mit etwa 330 mg Ca/100 g Substanz sehr gut. Da jedoch im Waschprozess pH-Werte von 9,5–10,0 vorgegeben sind und in diesem pH-Bereich das Kalkbindevermögen der Aminomethandiphosphonsäure sich auf etwa 70 mg Ca/100 g Substanz verringert, ist diese Substanz als Builder nur bedingt anwendbar. Entsprechendes gilt auch für die anderen in der DE-OS 2327861 erwähnten Aminoalkanphosphonsäuren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, die Nachteile der bekannten Gerüstsubstanzen zu überwinden, d.h. Builder zu finden, die nicht nur leicht löslich und in ihrer Waschkraft effektiver sind und damit in geringerer Konzentration eingesetzt werden können, sondern die auch auf der Basis technisch leicht zugänglicher Rohstoffe hergestellt werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass diese Forderung von Wasch- und Reinigungsmitteln erfüllt wird, die z.B. neben den üblichen Tensiden, Gerüst- und Hilfsstoffen noch bestimmte

N-Carboxymethylamino-alkandiphosphonsäuren enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 0,2–5 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I



in welcher R ein H-Atom oder einen Methylrest und R₁ ein H-Atom oder ein Alkalimetall – oder ein NH₄-Ion bedeuten, enthalten.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel 0,2– 5,0 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel I

15,0–30,0 Gew.-% eines Alkalitripolyphosphates
6,0–25,0 Gew.-% mindestens eines Tensides sowie
30,0–78,8 Gew.-% mindestens eines Waschhilfsstoffes.

Als Alkalitripolyphosphat wird vorzugsweise das Natriumtripolyphosphat verwendet.

Der bevorzugte erfindungsgemässe Einsatz von Tensiden umfasst anionische, kationische, zwitterionische, ampholytische oder nichtionogene Tenside.

Unter anionischen Tensiden sind z.B. die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäure, wie Natrium- oder Kaliumseifen von gehärtetem oder ungehärtetem Kokos-Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und entsprechenden Gemischen davon zu verstehen. Weiterhin sind unter anionaktiven Substanzen im Sinne der Erfindung z.B. höhere alkylsubstituierte, einkernige, aromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxyloisulfonate oder Alkylphenolsulfonate sowie sulfatierte aliphatische Alkohole oder Alkoholäther, wie Natrium- oder Kaliumlauryl- bzw. -hexadecylsulfat, Triäthanolaminlaurylsulfat, Natrium- oder Kaliumoleylsulfat sowie Natrium- oder Kaliumsalze von mit etwa 2 bis 6 Mol Äthylenoxid äthoxyliertem Laurylsulfat zu verstehen. Weitere geeignete anionische Tenside sind z.B. sekundäre lineare Alkansulfonate sowie α-Olefinsulfonate mit einer Kettenlänge von 12–20 C-Atomen.

Unter den nichtionogenen Tensiden sind im Rahmen der Erfindung im allgemeinen solche Verbindungen zu verstehen, die eine organische, hydrophobe Gruppe sowie einen hydrophilen Rest aufweisen. Beispiele für nichtionogene Tenside sind die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit Äthylenoxid bzw. von höheren Fettalkoholen mit Äthylenoxid, ferner die Kondensationsprodukte von Polypropylen-glykol mit Äthylenoxid oder Propylenoxid sowie die Kondensationsprodukte von Äthylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Äthylendiamin und Propylenoxid. Auch langkettige tertiäre Aminoxide gehören in die Gruppe der vorgenannten Verbindungen.

Schliesslich sind in die Reihe der als Tensidbestandteile der erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Produkte mit ampholytischem oder zwitterionischem Charakter z.B. folgende Verbindungen einzugliedern: Derivate von aliphatischen, sekundären und tertiären Aminen oder quarternären Ammoniumverbindungen mit 8 bis 18 C-Atomen und einer hydrophilen Gruppe im aliphatischen Rest, wie z.B. Natrium-3-dodecylaminopropionat, Natrium-3-dodecylamino-propansulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylamino)-propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 18 C-Atome und der Alkylrest 3 C-Atome enthält.

Eine praktisch bewährte Waschmittelformulierung gemäss der Erfindung enthält als Tensid vorzugsweise Dodecylbenzolsulfonat, gehärtete Talgseife und/oder mit 11 Mol Äthylenoxid äthoxylierten Talgfettalkohol.

Waschhilfsstoffe gemäss der Erfindung umfassen Produkte wie z.B. die Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure sowie Bleichmittel, Stabilisatoren für Peroxidverbindungen und wasserlösliche organische Komplexbildner.

Im einzelnen gehören zu den letztgenannten Verbindungsgruppen z.B. Natriumperboratmono- oder -tetrahydrat, die

Alkalisalze der Peroxymono- oder -dischwefelsäure, die Alkalisalze der Perpyrophosphorsäure, wasserlösliches, gefälltes Magnesiumsilikat sowie die Alkalisalze der Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Methyldiphosphonsäure, Hydroxyäthandiphosphonsäure und Nitrilotrismethylphosphonsäure.

Stoffe, die das Schmutztragevermögen von Waschflotten erhöhen, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Schaumregulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie Weisstöner, Desinfizenzien und/oder proteolytische Enzyme können ebenfalls zusätzliche Bestandteile des Wasch- und Reinigungsmittels sein.

Waschhilfsstoffe, die in Verbindung mit den übrigen Komponenten der erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel zu einer Verbesserung des Wascheffektes beitragen, sind insbesondere Magnesiumsilikat, Natriumsilikat, Natriumperborattetrahydrat, Natriumsulfat oder Carboxymethylcellulose.

Der Gegenstand der Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde die Wirksamkeit einer Kombination von 1-[N-bis-(carboxymethyl)amino]-äthan-1,1-diphosphonsäure (ADP) und Natriumtripolyphosphat (NTPP) in Waschflotten anhand von Waschversuchen ermittelt. Zur Durchführung der Waschversuche wurden Waschflotten hergestellt, die konstant folgende Bestandteile pro Liter Waschflotte enthielten:

- 0,35 g/l Dodecylbenzolsulfonat
- 0,15 g/l äthoxylierter Talgfettalkohol mit 11 Mol Äthyleneoxid pro Mol Alkohol
- 0,15 g/l gehärtete Talgseife
- 0,15 g/l Magnesiumsilikat
- 0,15 g/l Natriumsilikat
- 1,25 g/l Natriumperborat-tetrahydrat
- 0,80 g/l Natriumsulfat
- 0,05 g/l Tylose

während die Gehalte an ADP und NTPP in den einzelnen Waschflotten variierten.

In einer Testreihe A wurden Waschflotten mit wechselnden Mengen von 0,2–2,0 g/l Waschflotte an NTPP hergestellt und Waschversuche durchgeführt, wobei der Gehalt an ADP in diesen Waschflotten konstant 0,01 g/l betrug.

Die Waschversuche wurden mit einem Standard-Baumwollgewebe mit Krefelder Anschmutzung in einem Launderometer bei einer Waschflottentemperatur von 95 °C durchgeführt. Standard-Gewebe mit Krefelder Anschmutzung sind in dem Buch von Kurt Lindner «Tenside, Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe», Wissenschaftl. Verlagsgemeinschaft Stuttgart (1964), Band II, Seite 1837, definiert.

Das Washwasser besass 18° dH und einen pH-Wert von 10, wobei letzterer durch Zugabe von Natronlauge in die Waschflotte eingestellt wurde. Die Waschzeit betrug 30 Minuten und das Flottenverhältnis, gekennzeichnet durch das Verhältnis von (kg) Waschgut zu (Liter) Waschflotte, 1:25 in Gegenwart von 10 Stahlkugeln.

Nach Ablauf der vorgeschriebenen Waschzeit wurde das Standard-Baumwollgewebe einmal heiss und einmal kalt mit Wasser gleicher Härte gespült und anschliessend mit dem Farbmessgerät RFC3 der Firma Zeiss der Weissgrad bei 530 nm gemessen. Die Waschkraft der Waschflotte wurde nach der Differenzmethode ermittelt, die sich aus folgender Gleichung ergibt:

$$\% WK = \% WG_g - \% WG_b \text{ worin bedeuten}$$

$$\% WK = \% \text{Waschkraft}$$

$$\% WG_g = \% \text{Weissgehalt des gewaschenen Stoffes}$$

$$\% WG_b = \% \text{Weissgehalt des ungewaschenen Stoffes}$$

Die in der Testreihe A erzielten Wascheffekte werden durch die Kurve A in Fig. 1 repräsentiert.

In weiteren Testreihen B, C, D und E wurde analog Testreihe A verfahren, wobei jedoch lediglich die Menge an ADP geändert bzw. auf den Zusatz von ADP verzichtet wurde. In einer Testreihe F wurde anstelle von ADP 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure eingesetzt. Es betragen die ADP-Gehalte in

Testreihe B: 0,05 g/l Waschflotte

Testreihe C: 0,15 g/l Waschflotte

Testreihe D: 0,25 g/l Waschflotte

Testreihe E: –

Testreihe F: 0,5 g/l Waschflotte

Die in den Testreihen B, C, D, E und F erzielten Wascheffekte werden durch die Kurven B, C, D, E und F in Fig. 1 dargestellt.

Beim Vergleich der Kurven in Fig. 1 wird deutlich, dass der Zusatz von ADP zu der Gerüstkomponente NTPP eine deutliche Verbesserung der Waschkraft ergibt. Weiterhin wird ersichtlich, dass ADP eine etwa doppelt so hohe Wirkung wie 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure pro Gramm eingesetzte Menge besitzt.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch anstelle von ADP [N-bis-(carboxymethyl)amino]-methandiphosphonsäure (MDP) eingesetzt wurde. Die MDP-Mengen betragen in der

Testreihe G: 0,05 g/l Waschflotte

Testreihe H: 0,15 g/l Waschflotte

Testreihe I: 0,25 g/l Waschflotte

Die in den Testreihen G, H und I erzielten Wascheffekte werden durch die Kurven G, H und I in Fig. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind ausserdem in Fig. 2 die Kurven der Testreihen D und E eingezeichnet. Auch in diesem Falle wird anhand der Kurvenverläufe das gute Waschverhalten von MDP bestätigt.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch anstelle von ADP pro Liter Waschflotte ein Gemisch aus 0,15 g ADP und 0,10 g MDP eingesetzt wurde. Die mit dem Gemisch als Testreihe K angestellten Waschversuche führten zu den durch die Kurve K in Fig. 2 dargestellten Ergebnissen.

Fig. 1

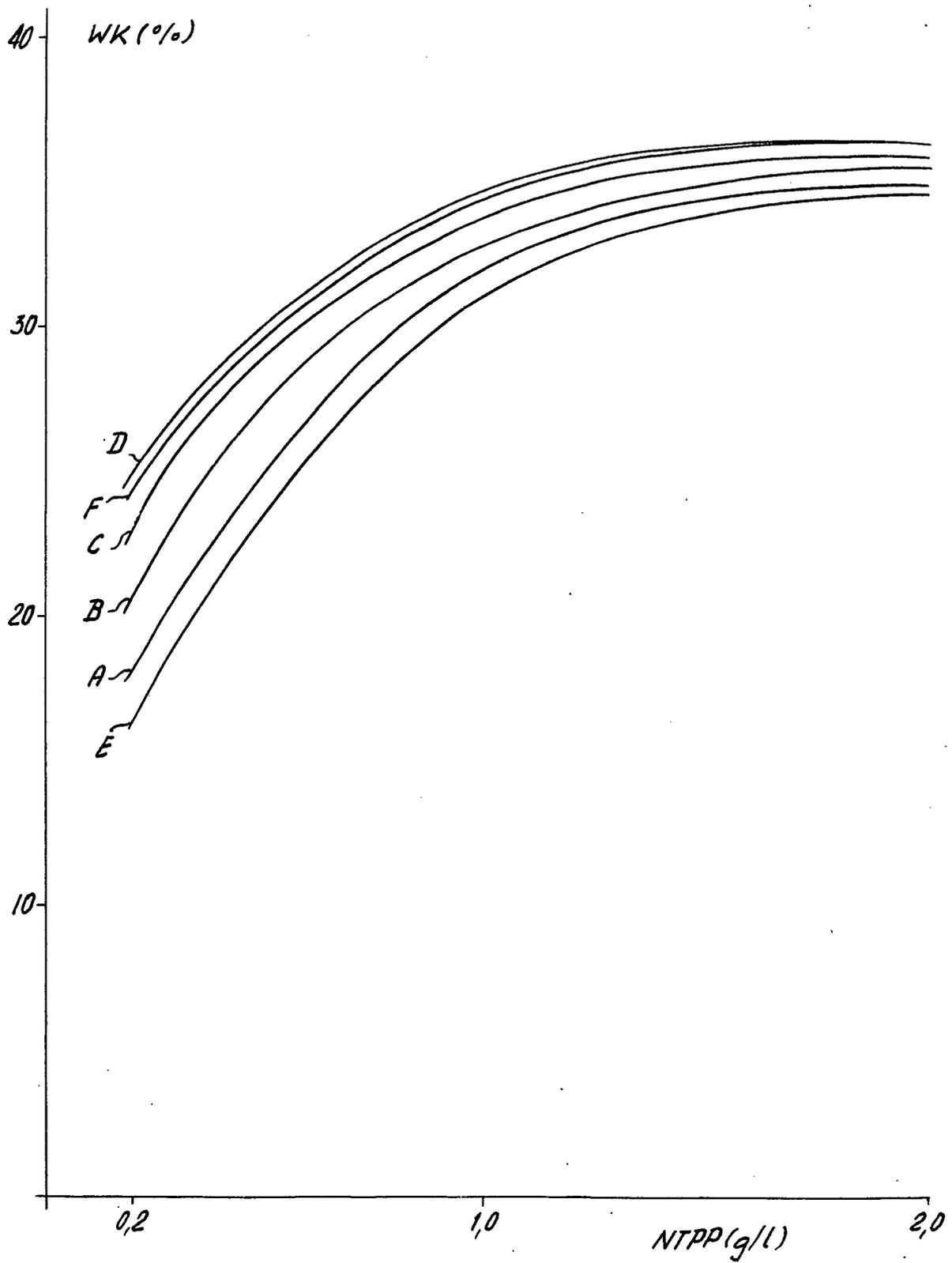


Fig. 2

