



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.²: C 11 D

3/37

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

616 704

(21) Gesuchsnummer: 2586/76

(22) Anmeldungsdatum: 02.03.1976

(30) Priorität(en): 03.03.1975 GB 8764/75

(24) Patent erteilt: 15.04.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1980

(73) Inhaber:
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

(72) Erfinder:
Gert Becker, Weinheim/Bergstrasse (DE)
Richard Michael Lorenz, Weinheim/Bergstrasse (DE)
Hermann Rabitsch, Wallasey/Merseyside (GB)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Wasch- und Reinigungsmittel.

(57) Es wird ein Wasch- und Reinigungsmittel mit verbesserter Anti-Vergrauungs- und Anti-Aschewirkung auf der Basis von waschaktiven Verbindungen und Phosphataufbausalzen beschrieben. Das Mittel enthält 1-10 Gew. % einer calciumkomplexbildenden Verbindung aus der Gruppe von organischen Phosphonsäuren und substituierten Polyacrylsäuren mit einem $pK_{Ca^{++}}$ von 5 - 9,5 und deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen. Ebenfalls enthält das Mittel 0,05 - 10 % eines Schutzkolloids aus der Gruppe: Polyvinylpyrrolidon, Alkylpolyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Casein, Caseinat und Gelatine.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasch- und Reinigungsmittel mit verbesserter Anti-Vergrauungs- und Anti-Aschewirkung auf der Basis von waschaktiven Verbindungen und Phosphataufbausalzen, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmittel von 1—10 Gew.-% einer calciumkomplexbildenden Verbindung aus der Gruppe von organischen Phosphonsäuren und substituierten Polyacrylsäuren mit einem $pK_{Ca^{++}}$ 5—9,5 und deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen, und von 0,05—10 % eines Schutzkolloids aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylpyrrolidon, Alkylpolyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Casein, Caseinat und Gelatine enthält.

2. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die calciumkomplexbildende Verbindung Äthandiaminotetramethylenphosphonsäure oder deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz ist.

3. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die calciumkomplexbildende Verbindung Äthanhydroxydiphosphonsäure oder deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz ist.

4. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die calciumkomplexbildende Verbindung eine Poly- α -oxyacrylsäure oder deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz ist, mit einem Mindestmolekulargewicht von 261 und einem Verhältnis von COOH:OH von 1:2 bis 1:3.

5. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis COOH:OH 1:1 beträgt.

6. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die calciumkomplexbildende Verbindung eine Mischung von Äthandiaminotetramethylenphosphonsäure und Poly- α -oxyacrylsäure in einem Verhältnis von 1:5 bis 1:2 ist.

7. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid Gelatine ist.

8. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert zwischen 15 und 30 und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 10 000 und 40 000 ist.

9. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Ansprüchen 1—8, dadurch gekennzeichnet, dass die calciumkomplexbildende Verbindung 2—6 Gew.-% und das Schutzkolloid 0,1—5 Gew.-% beträgt.

10. Wasch- und Reinigungsmittel gemäss Ansprüchen 1—9, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphataufbausalzgehalt 15—30 % beträgt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Wasch- und Reinigungsmittel mit verbesserter Anti-Vergrauungs- und Anti-Aschewirkung.

Bekanntlich spielen beim Waschen und Reinigen von Textilmaterialien zwei Faktoren eine wichtige Rolle, nämlich die Entfernung des Schmutzes von den Textilmaterialien und die Suspendierung des entfernten Schmutzes in der Waschflüssigkeit. Hat ein Wasch- oder Reinigungsmittel eine nicht ausreichende Schmutzsuspendierfähigkeit, dann setzt sich der Schmutz aus der Waschflüssigkeit wieder auf die Textilmaterialien ab, was beim wiederholten Waschen zu einer zunehmenden Vergrauung der Textilmaterialien führt. Der Schmutz besteht im allgemeinen aus einer Mischung von organischem und anorganischem Material, welches letztere durch Veraschung des beschmutzten Textilmaterials bestimmt wird. Der bei dieser Veraschung erhaltene Rückstand wird im allgemeinen Asche genannt, welche Asche oft aus

unlöslichen Calciumsalzen besteht. Diese Calciumsalze können beim Waschen durch die Härtebildner des verwendeten Wassers gebildet werden, und können sich, wenn das Wasch- oder Reinigungsmittel eine nicht ausreichende Schmutzsuspendierfähigkeit hat, auf die Textilmaterialien absetzen und so zu einer nicht akzeptablen Inkrustation in den Textilmaterialien führen. Hierdurch wird den gewaschenen Textilmaterialien ein unangenehmer «Griff» verliehen.

Um den entfernten Schmutz in der Waschflüssigkeit suspendiert zu halten, und die Bildung von unlöslichen Calciumsalzen zu verringern, werden in der Waschmittelindustrie schon seit langem Gerüststoffe verwendet, unter denen die kondensierten Phosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat wohl die am meisten verwendeten sind. In letzterer Zeit wurde auf den möglichen Beitrag der kondensierten Phosphate zu der Eutrophierung von See- und Flusswässern hingewiesen und es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, den Gehalt an diesen kondensierten Phosphaten in Waschmitteln durch teilweisen oder vollständigen Ersatz dieser Phosphate durch andere komplexbildende Verbindungen zu verringern.

Eine Verringerung des Phosphatgehaltes führt aber in den meisten Fällen zu einer abnehmenden Schmutzsuspendierfähigkeit, welche Abnahme dann durch besondere Zusätze wieder kompensiert werden muss.

Ein derartiges Zusatzmittel ist z. B. in der DT-OS 1 945 702 beschrieben worden. Gemäss dieser Veröffentlichung bewirkt der Zusatz von Äthylendiaminotetramethylenphosphonsäure oder von deren Salzen zu einem phosphathaltigen Waschmittel eine verbesserte Schmutzsuspendierfähigkeit, und wird dadurch die Schmutzwiederabscheidung auf Textilmaterialien in den Wasserlösungen verhindert. Ein anderer Vorschlag ist gemäss der DT-OS 1 926 027, Waschmitteln, die eine Mischung von Natriumtripolyphosphat und Natriumnitritoltriacetat als Gerüststoffgerippe enthalten, 0,25—3 % eines Schmutztragemittels zuzugeben, das aus einer Kombination eines Celluloseäthers und eines Gelatineproteins besteht. Mit diesen Mitteln wird aber nicht immer eine vollbefriedigende Verbesserung der Schmutzsuspendierfähigkeit erreicht, oder, mit anderen Worten, werden Vergrauung und Asche nicht genügend verringert.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Anti-Vergrauungs- und Anti-Aschewirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere von Wasch- und Reinigungsmitteln mit verringertem Phosphatgehalt, zu verbessern. Als Lösung dieser Aufgabe wurde gefunden, dass durch Verwendung einer Kombination von bestimmten komplexbildenden Verbindungen und bestimmten organischen polymeren Verbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln eine verbesserte Anti-Vergrauungs- und Anti-Aschewirkung erreicht wird. Es hat sich gezeigt, dass diese Kombination eine Wirkung ausübt, die nicht mit den Bestandteilen allein erreicht werden kann.

Die im erfindungsgemässen Mittel enthaltenen, bestimmten komplexbildenden Verbindungen sind Ca^{++} -sequestrierende organische Verbindungen aus der Gruppe von organischen Phosphonsäuren und substituierten Polyacrylsäuren. Die meisten dieser Verbindungen haben eine Calciumkomplexbindingkonstante im Gebiet von 5—9,5. Insbesondere kommen folgende organische Phosphonsäuren in Betracht: 1-Äthanhydroxy-1,1-diphosphonsäure, Nitritoltrimethylenphosphonsäure und Äthylendiaminotetramethylenphosphonsäure und deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze.

Die in Betracht kommenden substituierten Polyacrylsäuren sind Poly- α -oxyacrylsäuren mit einem Polymerisationsgrad von mindestens 3. Das Verhältnis COOH:OH in diesen Verbindungen liegt im allgemeinen zwischen 1:2 und 3:1, wobei das Verhältnis von 1:1 bevorzugt wird. Das Molekulargewicht ist vorzugsweise mindestens 261, und variiert im

allgemeinen zwischen 800 und 30 000. Diese Poly- α -oxacrylsäuren können ebenfalls in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze verwendet werden, und sie können auch während der Herstellung des Waschmittels durch Hydrolyse der entsprechenden Lactone mit Aktivalkali gebildet werden. Die oben genannten komplexbildenden Verbindungen können auch in Gemisch miteinander angewendet werden. Ein derartiges Gemisch ist z. B. Äthylendiaminotetramethylenphosphonsäure und Na-Polyhydroxyacrylat. Die organischen polymeren Verbindungen sind insbesondere bestimmte nicht-ionogene Schutzkolloide wie Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert zwischen 15 und 30, und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 10 000 und 40 000, und solche Polyvinylpyrrolidone, welche teilweise alkyliert sind, z. B. (C₄)- oder (C₁₀)-alkylpolyvinylpyrrolidone, welche zu ca. 20 % alkyliert sind, sowie ionogene, insbesondere anionogene, Schutzkolloide. Zu letzterer Gruppe gehören bestimmte proteinartige Schutzkolloide, wie Gelatine und Casein, einschliesslich Caseinat sowie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon mit Vinylacetat mit einem bevorzugten K-Wert von 20–50 und einem mittleren Molekulargewicht zwischen 40 000 und 100 000. Vorzugsweise wird Gelatine, insbesondere kaltwasserlösliche Gelatine, angewendet. Diese ionogenen Schutzkolloide können in reiner oder handelsüblicher Form verwendet werden, wobei aber Produkten mit einem niedrigstmöglichen Calciumgehalt der Vorzug gegeben wird. Diese polymeren Verbindungen können auch in Gemisch miteinander gemäss der Erfindung angewendet werden.

Im allgemeinen werden die komplexbildenden Verbindungen in dem Wasch- oder Reinigungsmittel in einer Menge von 1–10 % verwendet. Je niedriger der Phosphatgehalt des Wasch- und Reinigungsmittels, um so höher der Gehalt an komplexbildenden Verbindungen. Bei einem Gesamtphosphatgehalt von z. B. 20, 25 bzw. 30 % beträgt der Gehalt an zu verwendenden Komplexbildnern vorzugsweise 4 bis 10 %, 3,7 % bzw. 2–5 %. Die organischen polymeren Verbindungen werden in einer Menge von 0,05–10 %, insbesondere 0,1–5 %, bezogen auf das Waschmittel, verwendet.

Das Gewichtsverhältnis der komplexbildenden Verbindung und der organischen polymeren Verbindung in der genannten Kombination ist im allgemeinen von 100:1 bis 1:2, vorzugsweise 50:1 bis 2:1.

Diese Kombination wird in Wasch- und Reinigungsmitteln angewendet, welche gewöhnlich ein anionisches, ein nicht-ionisches, synthetisches Reinigungsmittel oder eine Seife oder Mischung hiervon enthalten, und welche darüber hinaus die normalen Zusatzstoffe bzw. Hilfsstoffe für Reinigungsmittel aufweisen. Die genannten Seifen sind Alkalimetallsalze, z. B. Natrium- oder Kaliumsalz, einer (C₁₀–C₂₄)-Fettsäure.

Die Reinigungsmittel enthalten im wesentlichen ein oder mehrere, anionische, nicht-ionische, amphotere oder zwitterionische, waschaktive Verbindungen oder Mischungen hiervon und Aufbausalze.

Die synthetischen, waschaktiven Verbindungen, welche in den erfindungsgemässen Mitteln verwendet werden können, sind vorzugsweise anionische, waschaktive Verbindungen, welche leicht erhältlich und relativ billig sind, sowie Mischungen hiervon. Diese Verbindungen sind üblicherweise wasserlösliche Alkalimetallsalze von organischen Sulfaten und Sulphonaten, welche Alkylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen besitzen. Beispiele solcher synthetischen, anionischen, waschaktiven Verbindungen sind Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, welche durch Sulfatieren der höheren (C₈–C₁₈)-Alkohole, welche durch Reduktion der Glyceride von Talg- oder Kokosnussöl erhalten wurden, oder der von Petroleum abstammenden, synthetischen Alkohole erhalten wurden; Natrium- und Kaliumalkyl-(C₉–C₂₀)-benzolsulfonate, insbesondere Natrium-linear-sek.-alkyl-(C₁₀–C₁₅)-

benzolsulfonate; Natriumalkylglyceryläthersulfate, insbesondere solche Äther der höheren Alkohole, welche von Talg- oder Kokosnussöl abstammen und der synthetischen, von Petroleum abstammenden Alkohole; Natriumkokosnussölfettsäuremonoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- und Kaliumsalze von Schwefelsäureestern von höheren-(C₉–C₁₈)-Fettalkohol-Alkylenoxidreaktionsprodukten, insbesondere mit Äthylenoxid, die Reaktionsprodukte von Fettsäuren wie Kokosnussfettsäuren, verestert mit Isäthionsäure und mit Natriumhydroxid neutralisiert; Natrium- und Kaliumsalze von Fettsäureamiden von Methyltaurin; Alkanmonosulfonate wie diejenigen, welche durch Umsetzung von alpha-Olefinen-(C₈–C₂₀) mit Natriumbisulfit und durch Umsetzung von Paraffinen mit SO₂ und Cl₂ oder O₂ und anschliessende Hydrolyse mit einer Base unter Bildung eines gemischten Sulfonates erzeugt wurden; sowie Olefinsulfonate, wobei dieser Ausdruck das Material umfassen soll, welches durch Umsetzung von Olefinen, insbesondere alpha-Olefinen, mit SO₃ und anschliessende Neutralisation und Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhalten wurde.

Gegebenenfalls können auch nicht-ionische, waschaktive Verbindungen verwendet werden. Beispiele umfassen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden, üblicherweise Äthylenoxid, mit Alkyl-(C₆–C₁₂)-phenolen, im allgemeinen 5 bis 25 EO (EO = Äthylenoxideinheit), d. h. bei denen 5 bis 25 Äthylenoxideinheiten pro Molekül vorliegen. Weitere Beispiele sind die Kondensationsprodukte von aliphatischen-(C₈ bis C₁₈)-Alkoholen und Fettsäureamiden mit Äthylenoxid, im allgemeinen 6 bis 30 EO-Einheiten, sowie durch Kondensation von Äthylenoxid mit den Reaktionsprodukten von Propylenoxid und Äthylendiamin hergestellte Produkte. Andere nicht-ionische, waschaktive Verbindungen umfassen langkettige, tertiäre Aminoxide, langkettige, tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfoxide.

Mischungen von waschaktiven Verbindungen, z. B. gemischte anionische und gemischte anionische und nicht-ionische Verbindungen können in den Reinigungsmitteln verwendet werden, insbesondere um ihnen gesteuerte, schwach schäumende Eigenschaften zu erteilen. Dies ist insbesondere bei Mitteln günstig, die in Schaum nicht zulassenden, automatischen Waschmaschinen verwendet werden sollen. Mischungen von Aminoxiden und äthoxylierten, nicht-ionischen Verbindungen können ebenfalls vorteilhaft sein.

Viele geeignete waschaktive Verbindungen sind im Handel erhältlich und in der Literatur beschrieben, z. B. in «Surface Active Agents and Detergents» von Schwartz, Perry und Berch.

Mengen von amphoteren oder zwitterionischen, waschaktiven Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemässen Mitteln verwendet werden, dies ist jedoch normalerweise wegen ihrer relativ hohen Kosten nicht erwünscht. Falls irgendwelche amphoteren oder zwitterionischen, reinigungsmittelaktiven Verbindungen verwendet werden, erfolgt dies im allgemeinen in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, welche auf den häufiger verwendeten, anionischen oder nicht-ionischen, waschaktiven Verbindungen aufgebaut sind.

Die verwendete Menge der synthetischen, waschaktiven Verbindung oder dieser Verbindungen liegt im allgemeinen in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzungen. Die Waschmittel können weiter Aufbausalze enthalten. Das Gewichtsverhältnis der Aufbausalze zu den waschaktiven Verbindungen liegt im allgemeinen im Bereich von 1:20 bis 20:1, vorzugsweise 1:3 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 5:1. Beispiele dieser Aufbausalze sind Tetranatrium- und Tetrakaliumpyrophosphat, Pentanatrium- und Pentakaliumtripolyphosphat, Tri-

natrium- und Trikaliumnitrilotriacetat, Ätherpolycarboxylate wie Natriumglykolat-Malonat, Zitate, oxidierte Stärke- und Cellulosederivate, insbesondere solche mit Dicarboxylresten, Natriumalkenyl-(C₁₀—C₂₀-succinate, Natriumsulfosuccinate, Alkalimetallcarbonate und -orthophosphate und Polyelektrolytbuilder wie Natriumcopolyäthylmaleat. Die bevorzugten Aufbausalze sind die kondensierten Phosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat, das teilweise durch eines oder mehrere der oben genannten Aufbausalze ersetzt sein kann. Insbesondere kommen Waschmittel in Frage, deren Phosphatgehalt nicht zur vollständigen Komplexbildung der Härtebildner des verwendeten Waschwassers ausreicht, also Waschmittel mit einem verringerten Phosphatgehalt, z. B. 15—30 %.

Andere konventionelle Materialien können in den erfindungsgemässen Mitteln vorliegen, z. B. zusätzliche Schmutzsuspendiermittel, Hydrotrope, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, optische Aufheller, Enzyme, Schaumverstärker, Schaumunterdrücker, Germicide, Anti-anlaufmittel, kationische Reinigungsmittel, Textilweichmacher, Chlor freisetzen Mittel, Sauerstoff freisetzen Bleichmittel wie Natriumperborat oder -percarbonat mit oder ohne Persäurevorläuferverbindungen, Puffer und dergleichen. Der Rest der Mittel besteht aus Wasser z. B. im Bereich von 5 bis 15 % in den pulverförmigen Mitteln.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel können in einer beliebigen der üblichen physikalischen Formen für solche Mittel, wie Pulver, Perlen, Flocken, Riegel, Tabletten, Nudeln, Flüssigkeiten, Pasten und dergleichen, vorliegen. Die erfindungsgemässen Mittel können in konventioneller Weise hergestellt und angewandt werden, z. B. im Fall von pulverförmigen Reinigungsmittelzusammensetzungen können sie durch das Sprühtrocknen wässriger Aufschlämmungen der Reinigungsmittelbestandteile oder durch Trockenmischverfahren hergestellt werden.

Die Erfindung wird anhand nachstehender Beispiele weiter erläutert. Die Versuche wurden unter folgenden Versuchsbedingungen in einem Atlas-Lauderometer durchgeführt:

Dosierung des Waschmittels:	6 g/l
Flottenverhältnis:	1:25
Wasser:	23° DH
Gewebe:	Krefelder Standard Testgewebe EMPA 101
Waschzeit:	35 Min. bis 95° C, 10 Min. bei 95° C
Anzahl der Wäschen:	10

In den Beispielen sind die Prozente Gewichtsprozente.

Bei diesen Versuchen wurde ein Waschmittelgrundansatz folgender Zusammensetzung verwendet: (Das Perborat wurde dem Ansatz separat zugesetzt).

	0 %
Natriumalkylbenzolsulfonat	6
Nonylphenol, mit 10 Mol ÄO äthoxyliert	4
Na-Talgfettsäure Seife	2
Natriumtripolyphosphat	30
Natriumpyro- und -orthophosphat	8
Natriumsilikat	4
Natriumcarboxymethylzellulose	0,8
Natriumsulfat	2
Natriumperborat	30
Parfüm, optische Aufheller, Schaumregulator usw.	4,7
Wasser	8,5

Die angenommene Dosierung wurde auf ein theoretisches Produkt mit 20 % statt 38 % Gesamtphosphat bezogen; daher wurden $0,7 \times 6 \times \frac{20}{38}$ g/l Pulverphosphat und $0,3 \times 6$ g/l Natriumperborat dosiert. Dies stellte den Grundansatz mit 20 % Natriumtripolyphosphat dar; für die Versuche mit 25 % bzw. 30 % wurde nur ein Zusatz von $0,05 \times 6$ bzw. $0,1 \times 6$ g/l Natriumtripolyphosphat gegeben. Damit wurde erreicht, dass alle Substanzen ausser dem Tripolyphosphat bei allen Versuchen in der gleichen Menge vorhanden waren.

In Beispiel 1A wurde der Grundansatz aber mittels Einzelinwaagen hergestellt, in Beispiel 1B wurde der Grundansatz als Sprühpulver erhalten.

Die Vergrauung wurde als Remissionsabfall (DR) mit einem Elrephometer gemessen. Die Asche wurde durch Veraschung und gravimetrische Titration bestimmt.

Beispiel 1

A. Verschiedene Kombinationen von Äthylendiaminotetramethylphosphonsäure (Dequest® 2041 ex Monsanto und Gelatine ex Merck) wurden in dem Grundsatz mit verschiedenen Natriumtripolyphosphatkonzentrationen auf Vergrauung und Asche geprüft, und verglichen mit den Grundansätzen ohne die Kombinationen oder mit nur einem der Bestandteile der Kombinationen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Zusatz	Grundansatz mit einem Natriumtripolyphosphatgehalt von:							
	15 %				20 %			
% Dequest® 2041	—	5	—	5	—	5	—	5
% Gelatine	—	—	5	5	—	—	5	5
Vergrauung (DR)	24,6	10,6	14,4	5,2	20,4	11,2	18	3,8
Asche (in %)	4,1	0,6	4,6	1,1	5,3	0,2	5,2	0,1
	25 %				30 %			
% Dequest® 2041	—	5	—	5	—	5	—	5
% Gelatine	—	—	5	5	—	—	5	5
Vergrauung (DR)	16,4	10,4	15,4	2,6	8,6	13,8	6	3
Asche (in %)	5,1	0,1	5,4	0,1	2,2	0,1	2,9	0,1

B. Bei Verwendung der Grundansätze, nicht durch Einzelnwaagen hergestellt, wurden bei Variierung des Dequest-Gehaltes bzw. Gelatinegehaltes, folgende Ergebnisse erhalten:

Grundansatz mit einem NaTPP-Gehalt von:										
	20 ‰					25 ‰				
‰ Dequest® 2041	5	5	2	2	—	5	5	2	2	—
‰ Gelatine	5	2	2	5	—	5	2	2	5	—
Vergrauung (DR)	5,6	3,8	25,2	28,2	22	3,6	4,0	22,2	22,6	29,4
Asche (in ‰)	0,2	0,2	4,3	4,2	5,0	0,1	0,1	2,3	2,5	5,1

C. Zum Vergleich wurde Beispiel 1A mit einer Kombination von 5 ‰ Natriumnitritotriacetat (NTA) und 5 ‰ Gelatine wiederholt, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Grundansatz mit NaTPP-Gehalt von:				
	15 ‰	20 ‰	25 ‰	30 ‰
NTA	5	5	5	5
Gelatine	5	5	5	5
Vergrauung (DR)	16,5	10,8	2,4	5,4
Asche (in ‰)	4,2	0,4	0,2	0,2

Beispiel 2

Beispiel 1B wurde wiederholt, wobei die Mengen an Dequest® 2041 und Gelatine variiert wurden. Folgende Ergebnisse wurden erhalten, bei einem NaTPP-Gehalt von 20 bzw. 25 ‰ (a und b).

‰ Dequest 2041	5	5	5	5	4	4	4	3	3	3	2	2
‰ Gelatine	5	2	1	0,5	2	1	0,5	2	1	0,5	5	2
Vergrauung a	5,6	3,8	4,6	4,6	6,2	6,2	5,2	16,6	26	16	28,2	25,2
Asche	0,2	0,2	0,2	0,2	0,9	0,5	0,7	2,7	3,1	2,4	4,2	4,3
Vergrauung b	3,6	4,0	3,6	5,0	4,2	3,0	3,8	4,6	5,0	7,0	22,6	22,2
Asche	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	2,5	2,3

Bei einem NaTPP-Gehalt von 30 ‰ wurden folgende Ergebnisse erhalten:

‰ Dequest 2041	—	0,5	0,5	0,5	1	1	1	2	2	2
‰ Gelatine	—	—	0,25	0,5	—	0,25	0,5	—	0,25	0,5
Vergrauung	28,4	32,4	25,8	25,2	26,8	24,4	23,6	14,4	16,0	9,6
Asche	3,6	2,6	2,8	2,9	1,8	1,6	1,7	0,3	0,3	0,2

Beispiel 3

Beispiel 1B wurde wiederholt, wobei verschiedene Kombinationen von Poly- α -oxyacrylsäure (ex Knapsack, mit einem COOH/OH-Verhältnis von 1:1) und Gelatine geprüft wurden, bei NaTPP-Gehalten im Grundansatz von 20, 25 bzw. 30 ‰ (a, b und c).

‰ Poly- α -oxyacrylsäure	5	5	3	3	2	2
‰ Gelatine	—	2	—	2	—	0,5
Vergrauung a	26,4	7,2	23,4	15,8	—	—
Asche	1,9	1,4	3,5	3,1	—	—
b	11,4	5,4	25,0	21,8	—	—
c	1,1	1,4	3,5	3,8	—	—
	13,0	3,8	10,2	4,0	10,6	6,2
	0,2	0,1	0,6	0,5	1,2	1,3

POOR QUALITY

Beispiel 4

Kombinationen von Dequest 2041 oder Poly- α -oxyacrylsäure mit Casein ex Merck wurden gemäss Beispiel 1B geprüft. Folgende Vergrauungs- und Aschewerte wurden bestimmt:

20 % NaTPP											
% Dequest 2041	—	—	4	4	—	—					
% Poly- α -oxyacrylsäure	—	—	—	—	5	5					
% Casein	0,5	2	0,5	2	0,5	2					
Vergrauung	40,4	39,0	14,0	6,6	13	12,8					
Asche	4,7	4,5	0,7	0,9	1,8	1,9					

25 % NaTPP						30 % NaTPP					
% Dequest 2041	—	—	3	3	—	—	—	—	2	2	—
% Poly- α -oxyacrylsäure	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—	3
% Casein	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5
Vergrauung	41,4	35,9	15,0	8,4	15,8	14,2	38,9	35,7	14,6	9,0	6,0
Asche	5,5	5,7	0,5	0,6	2,4	2,1	3,9	3,8	0,6	0,5	0,6

Beispiel 5

Ein Vergleich zwischen der Kombination: 4 % Dequest 2041 und 0,5 % Gelatine und Kombinationen von 4 % Dequest 2041 mit 0,5, 2 oder 5 % von Gummi Arabicum, Tragant oder Agar Agar, gemäss Beispiel 1B ergab in allen Fällen, dass die Vergrauung der nicht-erfindungs-

gemässen Kombinationen etwa um einen Faktor 3 höher war, sowohl bei 20 % als 25 % Gesamtphosphatgehalt.

Beispiel 6

Es wurden Mischungen von Dequest 2041 und Poly- α -oxyacrylsäure oder Natriumpolyhydroxyacrylat mit Gelatine oder Casein auf Vergrauung und Asche geprüft, wie in Beispiel 1B. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

20 % Gesamtphosphat											
% Dequest 2041	—	—	1	2	2	1	1	1	2	1	1,5
% Poly- α -oxyacrylsäure	5	5	5	4	3	—	—	—	—	—	—
% Natrium Polyhydroxyacrylat (ex Solvay; COOH 1:1)	—	—	—	—	—	5	4	5	5	6	4
% Gelatine	—	2	2	1	1	2	2	1	1	1	0,5
Vergrauung	26,4	7,2	5,0	5,8	7,4	7,6	7,8	2,6	2,0	1,6	2,2
Asche	1,9	1,5	1,2	1,0	1,8	0,8	2,2	0,2	0,1	0,1	0,1

25 % Gesamtphosphat

% Dequest 2041	1	1	1
% Poly- α -oxyacrylsäure	5	3	3
% Gelatine	2	1	0,5
Vergrauung	4,0	4,6	6,4 ⁵⁵
Asche	0,3	1,4	1,5

30 % Gesamtphosphat

% Dequest 2041	2	1,5	0,5	1
% Poly- α -oxyacrylsäure	1	1,5	3	2
% Gelatine	0,5	0,5	0,5	0,5 ⁶⁵
Vergrauung	5,4	6,6	5,2	4,6
Asche	0,3	0,3	0,1	0,5

Beispiel 7

Eine Kombination von 5 % bzw. 4 % Äthanhydroxydi-phosphonsäure (Turpinal SL ex Henkel) und 0,5 % Gelatine wurde gemäss Beispiel 1B geprüft. Die gemessenen Vergrauungen und Asche betrugen:

5 % Turpinal SL 4 % Turpinal SL
Vergrauung Asche Vergrauung Asche

bei 20 % Gesamtphosphat	0,8	0,1	5,8	0,2
bei 25 % Gesamtphosphat	1,6	0,2	4,2	0,1
bei 30 % Gesamtphosphat	3,8	0,5	4,0	0,1

Eine Kombination von 2,5 % Dequest 2041, 2,5 % Turpinal und 0,5 % Gelatine ergab bei 20 % Gesamtphosphat eine Vergrauung von 1,8 und eine Asche von 0,2.

Beispiel 8

Die Prüfung gemäss Beispiel 1B wurde wiederholt, jetzt aber bei einer Temperatur von 60° C. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Gesamtphosphat											
	20 ‰			25 ‰				30 ‰				
% Dequest 2041	—	5	5	—	4	4	—	3	—	3	—	—
% Polyhydroxyacrylat (ex Solvay)	—	—	—	—	—	—	4	—	3	—	—	—
% Gelatine	—	2	0,5	—	2	0,5	2	2	2	0,5	—	—
Vergrauung	15,4	8,8	8,2	16,6	8,4	9,2	7,4	9,0	8,0	7,8	19,6	—
Asche	4,3	0,2	0,1	3,9	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	2,4	—

Beispiel 9

Die Versuche gemäss Beispiel 1B wurden wiederholt, wobei als Schutzkolloid entweder PVP (Polyvinylpyrrolidon) mit einem mittleren Molekulargewicht von 10 000, oder PVP/VA (Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer; VP/VA-Verhältnis 50/50; K-Wert in 1 ‰ Äthanollösung 25—35, Molekulargewicht ca. 40 000) verwendet wurde in einer Menge von 0,1 bzw. 0,25 ‰, zusammen mit 5 ‰ Dequest 2041. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Gesamtphosphat	
	20 ‰	30 ‰
Dequest 2041	5	5
PVP	0,1	—
PVP/VA	—	0,25
Vergrauung	0,6	0,9
Asche	0,4	0,4

Beispiel 10

Die Versuche wurden analog Beispiel 1B durchgeführt, wobei aber eine Zusammensetzung mit 20,8 ‰ NaTPP verwendet wurde. Die Dosierung war berechnet über einen Gesamt-Phosphat-Wert von 11 ‰, was also bedeutete, dass $6 \times \frac{11}{20,8} \times 0,7 \text{ g/l Phosphat} + 6 \times 0,3 \text{ g/l Natriumperborat}$ angewendet wurden.

Die höheren Gesamt-Phosphat-Werte wurden durch separate Zugabe von NaTPP, pyro- und ortho-Phosphat, entsprechend der NaTPP-Zersetzung erhalten. Das angewendete Sequestriermittel war Dequest 2041, und als Schutzkolloid wurde Gelatine angewendet. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Gesamt-Phosphat-Werte (‰)									
11				14		17		20	
Dequest 2041 (‰)	7,5	7,5	10	7,5	7,5	7,5	7,5	5	5
Gelatine	—	0,5	0,5	—	0,5	—	0,5	—	0,5
Vergrauung	4,9	3,8	0,8	12,7	1,2	2,5	0,5	3,8	2,4
Asche	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2