DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 218 117 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 11 D 3/075
C 11 D 3/33
C 11 D 1/72

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 11 D / 254 179 3 (22) 24.08.83 (44) 30.01.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD
(72) Arnhold, Siegfried, Dipl.-Chem.; Gergele, Heidrun; Grosse, Ingrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jacobasch, Hans-Jörg, Dr. sc. Dipl.-Chem; Wasow, Günter, Dr. rer nat. Dipl.-Chem.; Doner, Alfred; Hänsel, Edelburg, DD

## (54) Waschmittel für Textilien

(57) Die Erfindung betrifft Waschmittel für Textilien, vorzugsweise solche aus Polyesterfaserstoffen, mit hohem Primärwaschvermögen und gleichzeitiger hoher Inhibierung der Wiederanschmutzung aus der Waschflotte, welche ohne zusätzliche Stellmittel in flüssiger oder pastöser Form herstellbar, homogenisierbar und mit konstanter Zusammensetzung portionierbar sind. Erfindungsgemäße Mittel enthalten neben herkömmlichen Waschmittelbestandteilen, wie Tensiden, Gerüststoffen, Fettlösern und Hilfsstoffen, eine Monoaminocarbonsäure bzw. ein entsprechendes Lactam. Der Erfindung entsprechende flüssige bzw. pastöse Mittel enthalten 25–45 % Wasser und werden der Waschflotte in einer Anwendungskonzentration bis zu 4,5 g/Liter zugesetzt.

ISSN 0433-6461

13 Seiten

VEB Chemiekombinat Bitterfeld 2444

Titel der Erfindung

Waschmittel für Textilien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Waschen von Textilien, insbesondere auf Polyesterfaserstoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die überwiegende Mehrzahl der bekannten und angewandten Waschmittel ist für verschiedene Faserstoffe anwendbar und entspricht der nachstehend aufgeführten Richtrezeptur (P. Krings, H. Harder, R. Weber, in: Waschmittelchemie, Heidelberg 1976):

| | |
|---|---|
| 10 bis 15 % | anionische und nichtionische Tenside |
| 30 bis 40 % | Phosphat |
| 20 bis 30 % | Bleichmittel |
| 0,5 bis 2 % | Vergrauungsinhibitoren |
| 3,0 bis 6,0 % | Korrosionsinhibitoren |
| 0,1 bis 0,3 % | optische Aufheller |
| 2,0 bis 3,0 % | Schauminhibitoren |
| 0,1 bis 0,2 % | Duftstoffe |
| 5,0 bis 6,0 % | Stellmittel |

Für das Waschen von Textilien aus Synthesefaserstoffen, insbesondere aus Polyesterfaserstoffen sind Mittel, die sich im Bereich dieser Rahmenrezeptur bewegen, mit den Nachteilen behaftet, daß infolge der Affinität dieser Faserstoffe zu hydrophoben Verschmutzungen fett- und ölartiger Schmutz damit nur schwierig zu beseitigen ist, und daß infolge der hohen Neigung dieser Faserstoffe zur Wiederanschmutzung während des Waschprozesses mit derartigen Mitteln eine von Waschvorgang zu Waschvorgang fortschreitende irreversible Vergrauung erfolgt, als deren Folge bereits lange vor dem natürlichen Verschleiß eine deutliche Gebrauchswertminderung der Textilien eintritt.

Dementsprechend sind zum Waschen von Synthesefaserstoffen, insbesondere von Polyesterfaserstoffen Mittel vorgeschlagen worden, die die Ausschaltung dieser Nachteile zum Ziele haben.

Es ist bekannt, daß durch einen hohen Anteil ausgewählter nichtionogener Tenside im Waschmittel am ehesten ein ausreichendes Primärwaschvermögen, einschließlich der Entfernung von öl- und fettartigem Schmutz, mit einer gewissen Inhibierung der Wiederanschmutzung aus der Waschflotte kombiniert werden kann. Noch günstiger für die Verhinderung der Wiederanschmutzung ist es, ausschließlich spezifische nichtionogene Tenside einzusetzen, denn die gleichzeitige Anwesenheit anionischer Tenside läßt den Grad der Wiederanschmutzung aus der Waschflotte deutlich ansteigen. Andererseits ist aber mit dem ausschließlichen Einsatz nichtionischer Tenside eine Minderung des Primärwaschvermögens verbunden, die wiederum nur durch eine erhöhte Konzentration des Mittels in der Flotte, einem hohen Phosphatgehalt und dem Einsatz zusätzlicher Waschkraftverstärker, Vergrauungsinhibitoren und/oder Fettlösern ausgeglichen werden kann.

In der DDR-Patentschrift 127 939 wird durch Einsatz von Oxalkylierungsprodukten des Cyclododecanols in Verbindung mit bekannten anionaktiven oder nichtionischen Tensiden eine verbesserte Reinigungswirkung an hydrophoben Oberflächen erreicht und an Polyestermischgewebe die Vergrauung um ca. 50 % zurück-

gedrängt. In ähnlicher Weise werden besonders für die Reinigung von Polyester/Baumwoll-Mischgewebe Mischungen bekannter nichtionischer Tenside mit carboxymethylierten Alkylphenol-Formaldehyd-Kondensaten (DD-PS 120 050), Dialkylaminobisphosphonsäure (DD-PS 120 047), Mischpolymeren aus Polyoxyethylenglycol und Polyethylenterephthalat (OE-PS 322 077) oder mit Alkyl- oder Alkylarylphosphonsäure-bis-dialkanolamiden (DD-PS 120 046) eingesetzt. In der DE-OS 27 17 330 wird der Einsatz von nichtionischem Tensid und Hydroxybutylmethylcellulose mit niedrigem Molekulargewicht vorgeschlagen.

Die Verbesserung der Reinigungswirkung wird dabei durch den Einsatz kompliziert herstellbarer bzw. kostenaufwendiger Verbindungen erreicht. Die Reduzierung der Wiederanschmutzung wird an Textilien aus Polyesterfaserstoffen insbesondere bei hohen Schmutzbelastungen der Flotte im Praxistest nicht in ausreichendem Maße erzielt, selbst wenn hohe Einsatzkonzentrationen an nichtionischen Tensiden von ca. 2 g/l Waschflotte angewandt werden.

In der DD-PS 28 934 wird die Verwendung fettlöserhaltiger Waschmittel beschrieben und der Einsatz von organischem Kondensat, welches bei der Heißzerstäubung von Waschmitteln auftritt, vorgeschlagen. Auch in der DE-AS 20 28 727 und der DE-OS 22 08 248 wird der Einsatz organischer, reinigender Lösungsmittel mit dem Ziel einer Verbesserung des Primärwaschvermögens, insbesondere der Beseitigung von öl- und Fettflecken vorgeschlagen.

Weitere Vergrauungsinhibitoren sind beschrieben in der DE-OS 23 30 436 (Carboxymethylpolyglykolether), der US-PS 37 71 951 (Synergistische Verbindung von Polyvinylpyrrolidin und Polyvinylalkohol), der US-PS 37 12 873 (Copolymer aus Dicarbonsäure und Dialkohol), der DE-OS 29 36 984 (Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer), der DE-OS 23 02 367 (Vinylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymere), der DE-OS 21 65 802 (Copolymere des Ethylen- oder Propylen-N-Alkylmaleinsäurehalbamids) sowie in der FR-PS 20 44 755 (Reaktionsprodukt von Polypropylenimin oder Polyethylenimin mit Di- oder Tricarbonsäure).

Es ist weiterhin bekannt, durch Zusatz von optischen Aufhellern dem durch die Vergrauung eintretenden Weißgradabfall entgegenzuwirken.

Dieser Lösungsweg ist durch die geringe Substantivität der optischen Aufheller gegenüber Polyesterfaserstoffen bei den geforderten Waschtemperaturen von höchstens 60 °C praktisch ohne Bedeutung. Der Einsatz optischer Aufheller verhindert zudem nicht die Adsorption vergrauend wirkender Schmutzpartikel aus der Waschflotte, sondern versucht durch eine zusätzliche Anfärbung den Einfluß der eingetretenen Vergrauung bei Tageslicht zu kompensieren. Bei Beleuchtung mit künstlichen Lichtquellen ohne UV-Anteil wird die Vergrauung sichtbar.

Bei ausschließlichem Einsatz von nichtionischen Tensiden sind flüssige Waschmittel nur bei starker Reduzierung bzw. völligem Weglassen von Gerüststoffen bekanntgeworden. Derartige Mischungen sind in den DE-OS 23 62 114, DE-OS 17 92 066 und DE-OS 30 26 090 beschrieben. Bei derartigen Mitteln ist das Primärwaschvermögen insbesondere bei hohen Schmutzbelastungen nicht optimal.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln zum Waschen von Textilien, vorzugsweise aus Polyesterfaserstoffen, mit hohem Primärwaschvermögen und gleichzeitiger hoher Inhibierung der Wiederanschmutzung aus der Waschflotte, welche als Flüssigprodukte oder in pastöser Form herstellbar sind.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe besteht in der Ausarbeitung von Rezepturen, welche die Wiedervergrauung insbesondere von Polyesterfaserstoffen reduzieren bzw. praktisch verhindern, bei gleichzeitiger Gewährleistung des Primärwaschvermögens und welche in leicht

homogenisierbarer Form als Flüssigkeit oder Paste portionierbar sind. Die der Rezeptur entsprechenden Mittel sollen in der Anwendungskonzentration einen pH-Wert von maximal 11 haben und eine gute Materialökonomie besitzen. Insbesondere soll der Phosphatanteil, bezogen auf die Einsatzkonzentration in der Waschflotte, gegenüber bekannten Vollwaschmitteln deutlich reduziert sein.

Es wurde gefunden, daß ein Zusatz von Monoaminocarbonsäuren oder ihren Lactamen zu Mischungen von herkömmlichen Waschmittelbestandteilen eine Verbesserung des Primärwaschvermögens und der Inhibierung der Wiederanschmutzung aus der Waschflotte auch bei hoher Schmutzbelastung bewirkt. Gleichzeitig kann durch derartige Zusätze eine Homogenisierung der wässerigen Lösungen von Gerüststoffen und nichtionischen Tensiden erreicht werden, wodurch die Portionierung derartiger Mittel ermöglicht wird.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf den ausschließlichen Einsatz nichtionischer Tenside, insbesondere Alkylphenolpolyethylenoxid mit Alkylkettenlängen zwischen 8 und 10 und mittleren Oxethylierungsgraden von 8 bis 10 führt zu Waschmitteln zur Behandlung von Polyesterfaserstoffen, welche im Primärwaschvermögen mit herkömmlichen Mischungen anionischer und nichtionischer Tenside und Gerüststoffen vergleichbar sind, jedoch die Wiederanschmutzung aus der Flotte, insbesondere von Polyesterfaserstoffen praktisch vollständig verhindern. Derartige Waschmittel kommen mit einem Phosphatanteil von 0,7 g/Liter Waschflotte und einem Tensidanteil von 0,9 g/Liter Waschflotte aus. Infolge ihrer flüssigen bzw. pastösen Konsistenz kann auf den Einsatz von Stellmitteln verzichtet werden.

Setzt man hingegen analoge Rezepturen unter Ausschluß von Monoaminocarbonsäuren bzw. der entsprechenden Lactame ein, so tritt eine merkliche Reduzierung des Primärwaschvermögens ein, und die Homogenisierbarkeit der nichtionischen Tensidlösung mit der Lösung der Gerüststoffe ist aufgehoben.

Die Wirkung des Zusatzes von Monoaminocarbonsäure bzw. einem Lactam auf die Wiederanschmutzungsinhibierung wird besonders deutlich, wenn man diesen Zusatz auf Waschmittel anwendet, welche anionische Tenside enthalten. In diesem Falle tritt eine deutliche Erhöhung der Wiederanschmutzungsinhibierung auf.

Wirkungsvolle und materialökonomisch günstige Rezepturen für erfindungsgemäße Mittel sind wie folgt aufgebaut:

| | |
|---|---|
| Nichtionogenes Tensid | 10 bis 25 % |
| Phosphat (als $P_2O_5$) | 3 bis 15 % |
| Metasilikat | 20 bis 30 % |
| Fettlöser | 1 bis 6 % |
| Monoaminocarbonsäure bzw. deren Lactam | 0,3 bis 6 % |
| ggf. Zusätze an Schauminhibitoren, Farbstoffen und Duftstoffen | |
| Wasser | ad 100 % |

Anwendungsbeispiele

Beurteilung des Primärwaschvermögens

Zur Bestimmung des Primärwaschvermögens wurde die Aufhellung (Differenz zwischen Reflexion des nach angegebenen Bedingungen gewaschenen und des angeschmutzten Prüfgewebes) an unter Praxisbedingungen angeschmutzten Gardinen aus Polyesterfaserstoffen bestimmt. Die Messungen erfolgten mittels Leukometer (Glühlampenlicht ohne Filter).

Zur Durchführung der Wäsche wurden jeweils zwei unter gleichen Bedingungen angeschmutzte Gardinen aus Polyester-Stickgrund, optisch aufgehellt, 20 bis 25 $m^2$ groß, in einer Trommelwaschmaschine unter Verwendung von 30 l Wasser von 10 °dH ohne Vorspülung bei 40 °C, entsprechend dem Synthetikprogramm, gewaschen. Die Trocknung erfolgte an der Luft.

Die Weißgradmessung erfolgte mittels Leukometer an drei Stellen (unten, Mitte, oben) jeweils zehnmal. Dazu wurden die Gardinen 32-lagig auf weißer Unterlage eingesetzt.

Als Beispiel für das erfindungsgemäße Mittel wurde folgende Rezeptur A in einer Konzentration in der Waschflotte von 4,5 g/l eingesetzt:

| | |
|---|---|
| Alkylphenolpolyethylenoxid mit einer Alkylkettenlänge zwischen 8 und 10 und einem mittleren Oxethylierungsgrad von 8 bis 10 | 20,8 % |
| Natriumpolyphosphat | 14,4 % |
| Natriummetasilikat-Pentahydrat | 26,4 % |
| Gemisch aus Butylestern | 4,8 % |
| Caprolactam | 2,4 % |
| Silikon-Entschäumer | 0,1 % |
| Wasser | ad 100 % |

Im Vergleich dazu wurde die Rezeptur B in gleicher Konzentration angewandt, bei der bei sonst gleichartigem Aufbau das Caprolactam durch die entsprechende Menge Wasser ersetzt war.

| Substrat | Rezeptur | Weißgrad des verschmutzten Substrates | Weißgrad des gewaschenen Substrates | Weißgrad-Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 1 | A | 31,9 | 70,6 | 38,7 |
| | B | 33,4 | 68,2 | 34,8 |
| 2 | A | 50,2 | 71,9 | 21,7 |
| | B | 50,8 | 70,0 | 19,2 |
| 3 | A | 45,8 | 72,6 | 26,9 |
| | B | 47,1 | 71,7 | 24,6 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 | A | 44,9 | 76,8 | 31,9 |
| | B | 48,6 | 77,0 | 28,4 |
| 5 | A | 40,7 | 68,8 | 28,1 |
| | B | 40,5 | 65,7 | 25,2 |
| 6 | A | 74,0 | 84,3 | 10,3 |
| | B | 73,8 | 82,8 | 9,0 |

Weiterhin wurde die Rezeptur A mit handelsüblichen Waschmitteln mit folgenden Tensid- und Phosphatgehalten verglichen:

| | | |
|---|---|---|
| Rezeptur C: | Nichtionisches Tensid | 11 % |
| | Anionisches Tensid | 7 % |
| | Phosphat | 45 % |
| | Soda | 35 % |
| Rezeptur D: | Nichtionisches Tensid | 10 % |
| | Anionisches Tensid | 6 % |
| | Phosphat | 9 % |

Einsatzmengen pro Liter Flotte: A: 4,5 g, C und D: 6,0 g

Es wurden folgende Werte für die Aufhellung erreicht (Durchschnitt aus je 4 Bestimmungen mit je 120 Meßwerten):

| | |
|---|---|
| A: | 20,8 % |
| C: | 20,1 % |
| D: | 19,2 % |

Beurteilung der Wiederanschmutzungs-Inhibierung

Die Wiederanschmutzung aus der Flotte (Sekundärwaschvermögen) wurde an runden Probestücken aus Polyestergroßrundgestrick mit einem Durchmesser von 50 mm in einer definiert verschmutzten Waschflotte bestimmt. Dazu wurden jeweils 50 ml mit Wasser von

10 °dH hergestellter Waschflotte mit 2 Tropfen Testschmutzlösung folgender Zusammensetzung versetzt:

5 % Gasruß
5 % Lanolin
45 % Maschinenöl
45 % Trichlorethen

Die angeschmutzte Flotte wurde zusammen mit den zwei Prüflingen und 5 Stahlkugeln in einen Prüfbecher gegeben und bei 40 °C und 60 °C 20 min lang bewegt. Nach Beendigung dieser Prozedur wurden die Prüflinge aus dem Becher entnommen, mit kaltem fließendem Wasser kurz abgespült und an der Luft getrocknet.

Die Weißgraddifferenz zwischen behandeltem und unbehandeltem Gewebe wurde durch beiderseitige Bestimmung des Weißgrades mittels Leukometer (Glühlampenlicht, ohne Filter) ermittelt.

Es wurden die Rezepturen A, B, C und D entsprechend der Zusammensetzung, wie sie bei der Bestimmung des Primärwaschvermögens angegeben ist, angewandt.

| Rezeptur | Konzentration in der Flotte g/L | Prüftemperatur °C | Weißgrad des unbehandelten Substrates | Weißgrad nach Wiederanschmutzungstest | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 4,2 | 40 | 80,4 | 79,9 | - 0,5 |
| B | 4,2 | 40 | 80,4 | 79,6 | - 0,8 |
| C | 6,0 | 40 | 80,4 | 15,6 | - 64,8 |
| D | 6,0 | 40 | 80,4 | 60,5 | - 19,9 |

Die Wirksamkeit verschiedener Monoaminocarbonsäuren bzw. deren Lactame wurden im Vergleich mit einem handelsüblichen Vollwaschmittel, welches der eingangs aufgeführten Richtrezeptur entsprach, festgestellt.

Es wurden eingesetzt:

E - Vollwaschmittel gemäß Richtrezeptur, Konzentration 6 g/l mit einem Gehalt von ca. 17 % Anion-Tensid und 45 % Phosphat

F - Rezeptur E + 0,1 g/l Leucin

G - Rezeptur E + 0,1 g/l Norleucin

H - Rezeptur E + 0,1 g/l Lysin

I - Rezeptur E + 0,1 g/l Alanin

K - Rezeptur E + 0,1 g/l Caprolactam

| Rezeptur | Prüf-Temperatur | Weißgrad des unbehandelten Substrates | Weißgrad nach Wiederanschmutzungstest | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| E | 40 | 80,4 | 46,1 | - 34,3 |
| | 60 | 80,4 | 52,3 | - 28,1 |
| F | 40 | 80,4 | 46,1 | - 34,3 |
| | 60 | 80,4 | 56,3 | - 25,1 |
| G | 40 | 80,4 | 54,2 | - 26,2 |
| | 60 | 80,4 | 65,8 | - 14,6 |
| H | 40 | 80,4 | 51,8 | - 28,6 |
| | 60 | 80,4 | 58,2 | - 22,2 |
| I | 40 | 80,4 | 59,5 | - 20,9 |
| | 60 | 80,4 | 55,1 | - 25,3 |
| K | 40 | 80,4 | 52,1 | - 27,3 |
| | 60 | 80,4 | 61,8 | - 18,6 |

Beurteilung der Homogenisierbarkeit

Zur Feststellung der Homogenisierbarkeit wurde eine homogene Mischung von 20,8 g Alkylphenolpolyethylenoxid, 2,4 g Dibutylphthalat, 2,4 g Butylacetat, 0,1 g Silikonentschäumer mit einer

Lösung von 26,4 g Natriummetasilikat-Pentahydrat und 14,4 g Natriumhexametaphosphat in 34,3 g Wasser mit 200 U/min verrührt. Eine Homogenisierung trat nicht ein, sondern das nichtionische Tensid setzte sich sofort nach Beendigung des Rührens als separate pastöse Phase oberhalb der Salzlösung ab.

In einer analogen Mischung wurden 2,4 g Wasser durch 2,4 g Caprolactam ersetzt. Die Mischung ließ sich durch Rühren (200 U/min) homogenisieren. Eine allmähliche Trennung trat erst nach 15 Minuten ein.

Bei Ersatz des Caprolactams durch Leucin, Norleucin, Lysin und Alanin traten analoge Homogenisierungseffekte ein.

Erfindungsanspruch

1. Waschmittel für Textilien, vorzugsweise aus Polyesterfaserstoffen, gekennzeichnet dadurch, daß es neben herkömmlichen Waschmittelbestandteilen Monoaminomonocarbonsäuren oder deren Lactame in Massenverhältnissen von 0,03 bis 0,3 zu 1, bezogen auf die Masse der eingesetzten grenzflächenaktiven Substanzen enthält.

2. Waschmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich nichtionogene Tenside eingesetzt werden.

3. Waschmittel nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die grenzflächenaktive Substanz aus einem Alkylphenolpolyethylenoxid mit einer Alkylkettenlänge zwischen 8 und 10 und einem mittleren Oxethylierungsgrad von 8 bis 10 besteht.

4. Waschmittel nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß es Phosphate (als $P_2O_5$) in Massenverhältnissen von 0,3 bis 0,7 zu 1, bezogen auf die Masse der eingesetzten grenzflächenaktiven Substanzen enthält.

5. Waschmittel nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß es in Anwendungskonzentrationen von maximal 4,5 g/Liter Waschflotte eingesetzt wird.

6. Waschmittel nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß es als zweiphasige, mit mechanischen Mitteln homogenisierbare Flüssigkeit mit einem Wassergehalt von 25 bis 45 % vorliegt.