

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/94518 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/37, 11/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06394
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2001 (06.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 28 216.4 9. Juni 2000 (09.06.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUMANN, Peter** [DE/DE]; Poststrasse 28, 68309 Mannheim (DE). **BERTLEFF, Werner** [DE/DE]; Franz-Marc-Strasse 12, 68519 Viernheim (DE). **KRONER, Matthias** [DE/DE]; Brucknerstrasse 25, 67304 Eisenberg (DE). **MOHR, Bernhard** [DE/DE]; Obere Seegasse 12, 69124 Heidelberg (DE).
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERS USED AS CONTROLLABLE DISPERSING AGENTS

(54) Bezeichnung: POLYMERISATE ALS STEUERBARE DISPERGIERMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to polymers made out of a poly(meth)acrylic acid main chain, in which, in relation to the main chain, 0 to 30 wt. % of the (meth)acrylic acid basic units can be replaced by maleic acid (anhydride) basic units, fumaric acid basic modules or mixtures thereof; and 0 to 10 wt. % of the (meth)acrylic acid basic units can be replaced by other copolymerisable, ethylenic basic units. The polymers are also made of side chains in the form of C<sub>1-30</sub>-alkylpoly-C<sub>2-4</sub>-alkylglycols which are bound to the main chain by means of ester groups and which have an average molecular weight of 250 to 10,000. The main chain and side chains make up 1 to 19 wt. % and 81 to 99 wt. % of the polymer respectively. The ratio and the average molecular weight of the side chains are chosen in such a way that the polymer contains free carboxyl groups. Said polymers are used as controllable dispersing agents for detergents or constituents thereof.

(57) Zusammenfassung: Polymerisate aus einer Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette, in der, bezogen auf die Hauptkette, 0 bis 30 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch Maleinsäure(anhydrid)-, Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon und 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein können, und über Estergruppen an die Hauptkette gebundenen C<sub>1-30</sub>-Alkylpoly-C<sub>2-4</sub>-alkylenglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 250 bis 10.000 als Seitenketten, wobei bezogen auf das Polymerisat 1 bis 19 Gew.-% der Hauptkette und 81 bis 99 Gew.-% der Seitenketten vorliegen und dieses Verhältnis und das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten so gewählt sind, daß im Polymerisat freie Carboxylgruppen vorliegen, werden als steuerbares Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon verwendet.



WO 01/94518 A1

### Polymerisate als steuerbare Dispergiermittel

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Polymerisate als steuerbare Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon.

Es ist bekannt, in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen wasserlösliche  
10 Polymere einzusetzen, die als Builder, Kalkseifendispergiermittel oder als Inkrustationsinhibitoren wirken. In der EP-A-0 324 568 sind derartige Polymere beschrieben. Es handelt sich um Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylaten. Der Gewichtsanteil an Alkylpolyalkylenglykolen beträgt 4 bis 80 Gew.-%, der Anteil an ungesättigten Carbonsäuren 20 bis 95 Gew.-%.  
15 Zudem können 0 bis 30 Gew.-% anderer Comonomere verwendet werden. Die in den Beispielen beschriebenen Copolymere enthalten etwa 10 bis 30 Gew.-% der Alkylpolyalkylenglykole esterartig einpolymerisiert.

Die Polymere gemäß dem Stand der Technik besitzen zu hohe Ladungsdichten aufgrund  
20 der großen Anteile an einpolymerisierten Carbonsäuren. Derartige Polymerisate sind mit den Waschmittelbestandteilen unverträglich, es bilden sich Phasentrennungen und deshalb wirken die Polymere gemäß dem Stand der Technik auch nicht dispergierend. Polymerisate, die keine Carboxylgruppen enthalten, sind für diesen Zweck ebenfalls nicht einsetzbar, da sie keine dispergierenden Eigenschaften besitzen. Wirksame Polymerisate  
25 müssen zu dem zu dispergierenden Material eine Affinität zeigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polymerisaten, die als Dispergiermittel in Wasch- und Reinigungsmitteln und Bestandteilen davon eingesetzt werden können. Sie sollen dabei vorzugsweise ein steuerbares Dispergierverhalten zeigen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Polymerisaten aus

einer Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette, in der, bezogen auf die Hauptkette, 0 bis 30 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch Maleinsäure(anhydrid)- oder Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon und 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein  
5 können,

und über Estergruppen an die Hauptkette gebundenen C<sub>1-30</sub>-Alkylpoly-C<sub>2-4</sub>-alkylenglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 250 bis 10.000 als Seitenketten, wobei, bezogen auf das Polymerisat, 1 bis 19 Gew.-% der Hauptkette und 81 bis 99 Gew.-% der  
10 Seitenketten vorliegen und dieses Verhältnis und das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten so gewählt sind, daß im Polymerisat freie Carboxylgruppen vorliegen,

als steuerbares Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon.

15 Hierbei bedeuten die Ausdrücke Poly(meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäure Monomere oder Polymere von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Gemische(n) davon. Entsprechendes gilt für den Ausdruck Maleinsäureanhydrid. Er umfaßt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon.

20 Die im Polymerisat vorliegenden freien Carboxylgruppen können in protonierter Form als freie Säuregruppen oder in neutralisierter Form vorliegen. Dabei können sie insbesondere mit Ammonium-, Erdalkali- oder Alkaliionen neutralisiert sein. Insbesondere liegen die Carboxylgruppen ganz oder teilweise in Natrium- oder Kaliumsalzform vor. Die  
25 Berechnung der Gewichtsanteile basiert auf den freien Carboxylgruppen.

Die mittleren Molekulargewichte beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

30 Als Monomere für die Hauptkette können Acrylsäure, Methacrylsäure, gegebenenfalls zusätzlich Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Der Anteil der Maleinsäure(anhydrid)-, Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon beträgt 0 bis 10 Gew.-%. Die Hauptkette kann auch frei von diesen Comonomeren sein.

Zudem können 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere, copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein. Es können auch keine derartigen Grundbausteine vorliegen. Beispiele sind Ester der (Meth)acrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Styrol, Acrylamid, Laurylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon. Vorzugsweise liegen keine weiteren derartigen Grundbausteine vor.

Werden Acrylsäure und Methacrylsäure-Grundbausteine eingesetzt, so kann ihr Verhältnis in weiten Grenzen variiert werden. Es können auch nur Acrylsäure oder Methacrylsäure als Grundbausteine in der Hauptkette vorliegen.

Vorzugsweise ist die Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette aus (Meth)acrylsäure-Grundbausteinen und 0 bis 10 Gew.-% Maleinsäure(anhydrid)-Grundbausteinen aufgebaut.

Die  $C_{1-30}$ -Alkylpoly- $C_{2-4}$ -alkylenglykole sind in den erfindungsgemäßen Polymerisaten in Form von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Fumarsäuremono- oder diestern oder Maleinsäuremono- oder diestern einpolymerisiert enthalten.

Die Alkylpolyalkylenglykole besitzen  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkylgruppen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl, sec. Butyl-, tert. Butyl-, Hexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Isotridecyl-, Octadecyl-, Stearyl- oder Oleylgruppe. Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein, sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte Gruppen sind  $C_{1-6}$ -Alkylgruppen, insbesondere bevorzugt ist die Methylgruppe.

Pro Alkylgruppe können 1 bis 200 Alkylenoxidgruppen, bevorzugt 1 bis 50 Alkylenoxidgruppen addiert vorliegen. Als Alkylenoxide können Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid verwendet werden. Das Mischungsverhältnis der Alkylenoxide ist beliebig. Die verschiedenen Alkylenoxide können statistisch oder blockweise verknüpft sein. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Herstellung der Alkylpolyalkylenglykole kann nach allen bekannten Methoden der Alkoxylierung erfolgen, die dem Fachmann bekannt sind. Die Alkylpolyalkylenglykole können auch als Polyalkylenglykolmonoalkylether bezeichnet werden.

Bevorzugt werden als Seitenketten C<sub>1-6</sub>-Alkylpolyethylenglykole, insbesondere Methylpolyethylenglykole, eingesetzt.

Das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten beträgt 250 bis 10.000, vorzugsweise 500  
5 bis 2.000, insbesondere 750 bis 1.500.

Vorzugsweise liegen im Polymerisat 5 bis 15 Gew.-% der Hauptkette und 85 bis 95 Gew.-% der Seitenketten vor.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate sind an sich bekannt. In der DE-A-196 53 524 ist die Verwendung derartiger Polymerisate als Additive in mineralischen Baustoffen beschrieben. In dieser Schrift sind erfindungsgemäß einsetzbare Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Neben den nachstehenden  
15 Herstellungsverfahren können auch die in DE-A-196 53 524 und EP-A-0 324 568 beschriebenen Herstellungsverfahren für die Polymerisate durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Dispergiermittel besitzen zwei verschiedene Molekülsegmente, Carboxylate (A) und Alkylpolyalkylenglykole (B). Die Wirkungsweise kann man, ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wie folgt erklären:

20

Die Moleküleinheiten A besitzen adsorbierende Eigenschaften, das heißt, daß durch die Wechselwirkung der Moleküleinheit A im Polymer mit der Partikeloberfläche das Polymer auf dessen Oberfläche adsorbiert wird. Die Moleküleinheiten A sind je nach pH-Wert des Mediums Carbonsäuren oder Carboxylatgruppen.

25

Die Moleküleinheiten B der Polymerisate besitzen desorbierende Eigenschaften. Das heißt, daß diese Einheiten keine oder geringe Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche eingehen. Diese Moleküleinheiten werden durch Wasser solvatisiert und ziehen das Polymermolekül von der Partikeloberfläche weg wieder in die wäßrige Lösung. Dies ist  
30 gleichbedeutend mit einem Verdünnungseffekt. Als Einheiten der Gruppe B werden Polyalkylenglykoleinheiten verwendet.

Auf das Polymer wirken zwei Kräfte: eine adsorbierende Kraft und eine desorbierende Kraft, die sich während der Anwendung das Gleichgewicht halten.

Die adsorbierende Kraft kann während der Anwendung erhöht werden, indem die Anzahl  
5 der adsorbierenden Gruppen erhöht wird oder die Anzahl der desorbierenden Gruppen  
erniedrigt wird. Die Erniedrigung der Alkylpolyalkyleneinheiten erfolgt durch chemische  
Abspaltungsreaktionen, bei denen die Gruppen vom Polymermolekül entfernt werden. Da  
in Waschmitteln der pH-Wert meist über 7 liegt, kann eine solche Spaltungsreaktion durch  
alkalische Hydrolyse der Esterbindungen eintreten. Dadurch werden die Alkyl-  
10 polyalkylenglykole von den erfindungsgemäßen Polymerisaten abgespalten, und aus einer  
Estergruppe wird eine Carbonsäure oder eine Carboxylatgruppe erzeugt. Tritt eine solche  
Hydrolysereaktion ein, so wird die Anzahl der Carbonsäuregruppen während der  
Anwendung erhöht, während die Anzahl der Alkylpolyalkylenoxidseitenketten in  
erfindungsgemäßen Polymerisaten erniedrigt wird. Durch die Veränderung der  
15 adsorbierenden und desorbierenden Moleküleinheiten während der Anwendung werden die  
dispergierenden Eigenschaften der Polymerisate während der Anwendung im Laufe der  
Zeit verändert. Man kann diese Eigenschaft auch als zeitgesteuerte bzw. steuerbare  
Dispergiermittel bezeichnen (durch pH-Wert veränderbares Dispergiervermögen).

20 Die Veränderungen im dispergierenden Verhalten haben z.B. Einfluß auf das  
Kristallisierverhalten von anorganischen oder organischen Teilchen oder Kristallen.  
Weiterhin kann die Viskosität von Feststoffsuspensionen von organischen oder  
anorganischen Feststoffen durch programmierbare Reaktivität bezüglich der Abspaltung  
der Alkylpolyalkylenglykol-Gruppen gezielt beeinflusst werden. Es ist beispielsweise  
25 möglich, daß die Viskosität eines Feststoffslurry im Verlauf der Anwendung zunimmt,  
abnimmt, ein Maximum durchläuft oder konstant bleibt. Dieses Verhalten kann durch  
gleichzeitige Anwendung von zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Dispergiermitteln  
gezielt eingestellt werden.

30 Der Ausdruck „Slurry“ bedeutet dabei eine wäßrige Aufschlämmung oder Dispersion von  
Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen, wobei mindestens ein Inhaltsstoff nicht gelöst  
sondern dispergiert vorliegt. Damit kann ein Teil der Inhaltsstoffe gelöst und ein Teil der  
Inhaltsstoffe dispergiert vorliegen. Insbesondere wird als Slurry eine wäßrige Mischung

der Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln verstanden, die bei der Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln erzeugt wird, um die Inhaltsstoffe möglichst gut zu durchmischen.

- 5 Ein besonderer Fall liegt dann vor, wenn während der Dispergierung gleichzeitig ein Kristallisationsprozeß stattfindet. Die adsorbierten Polymerteile wachsen in das Kristallgitter des Feststoffes ein und gehen der Dispergierung verloren. Die Wirksamkeit geht in diesem Fall mit fortschreitender Zeit verloren, da das Polymer verbraucht wird. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn neues dispergieraktives Polymerisat immer wieder  
10 nachgebildet wird. Dies kann dadurch geschehen, daß desorbierende Gruppen aus vorhandenen reaktiven Polymeren ständig abgespalten werden.

Beispielsweise ist es möglich, daß eine Mischung aus zwei Dispergiermitteln eingesetzt wird, bei der ein Dispergiermittel keine Reaktivität besitzt, während das andere  
15 Dispergiermittel eine hohe Reaktivität bezüglich der Abspaltung der desorbierenden Moleküleinheiten aufweist. Als Folge der Überlagerung der zwei verschiedenen Polymerisate wird die Viskosität einer Feststoffsuspension während der Anwendung sich erniedrigen.

- 20 Durch geeignete Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Polymerisate können solche Effekte auch in einem Polymerisat vereint werden. Unterschiedliche Reaktivität kann in ein Polymermolekül eingebaut werden, indem z.B. die desorbierenden Gruppen einmal stark reaktiv und einmal unreaktiv oder wenig reaktiv gebunden sind. Während der Anwendung können die besonders reaktiv gebundenen Gruppen abgespalten werden,  
25 während die nicht reaktiv gebundenen Gruppen erhalten bleiben. Eine derartige Differenzierung läßt sich beispielsweise erreichen, indem die Alkylpolyalkylenglykoleinheiten esterartig an einpolymerisierte Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäuremono- oder -diester oder Maleinsäuremono- oder diester gebunden vorliegen. Die Ester sind gegenüber Hydrolyse unterschiedlich anfällig. Die  
30 höchste Hydrolyseanfälligkeit besitzen z.B. in einem Fall bei hohen pH-Werten Acrylsäureester, Fumarsäurediester und Maleinsäurediester, während Methacrylsäureester, Fumarsäuremonoester oder Maleinsäuremonoester geringere Hydrolyseanfälligkeit

besitzen. Je nachdem, ob die Alkylpolyalkylenglykole esterartig an Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure gebunden sind, werden sie unterschiedlich schnell wieder abgespalten. Bei anderen Bedingungen des umgebenden Milieus kann sich die Reihenfolge der Reaktivität verändern, so daß z.B. Methacrylsäureester schneller  
5 gespalten werden als Acrylsäureester oder Maleinsäuremonoester.

Werden die erfindungsgemäßen Polymerisate als Dispergiermittel zur Herstellung von Feststoffsuspensionen eingesetzt, so kann je nach Zusammensetzung der Polymerisate die Viskosität konstant bleiben, im Verlauf der Anwendung zunehmen oder abnehmen. Es  
10 kann sich auch während der Anwendung ein Minimum oder Maximum der Viskosität ausbilden, wenn zuerst die Viskosität zunimmt und dann wieder abnimmt oder umgekehrt. Solche Maxima oder Minima treten meist dann auf, wenn sich zwei oder mehrere Effekte überlagern.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate kann auf verschiedene Art und Weise unter Einsatz von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern erfolgen. Zwei Wege sind nachstehend exemplarisch beschrieben.

Die Molgewichte der erfindungsgemäßen Polymerisate liegen vorzugsweise zwischen  
20 1.000 und 200.000.

Weg 1:

Zuerst wird durch Polymerisieren von Acrylsäure, Methacrylsäure und ggf. Fumarsäure,  
25 Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid ein Homo- oder Copolymerisat hergestellt, das ein Molgewicht zwischen 1.000 und 100.000 besitzt. Die Herstellung der Polycarbonsäuren kann nach allen bekannten Methoden der Lösungs-, Substanz-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. In dem nachfolgenden Schritt werden 1 bis 19 Gew.-% der Polycarbonsäuren mit 81 bis 99 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykolen nach bekannten  
30 Methoden in Form einer polymeranalogen Reaktion verestert.

Beispielsweise ist es möglich, ein Homopolymer aus 10 Teilen Acrylsäure mit Molgewicht 5.000 herzustellen und das Polymer mit 90 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.000 zu verestern.

- 5 Beispielsweise ist es möglich, ein Homopolymer aus 19 Teilen Methacrylsäure mit Molgewicht 10.000 herzustellen und das Polymer mit 81 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.500 zu verestern.

- 10 Beispielsweise ist es möglich, ein Copolymer aus 10 Teilen Acrylsäure und 9 Teilen Methacrylsäure mit Molgewicht 3.000 herzustellen und das Polymer mit 81 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 750 zu verestern.

- 15 Beispielsweise ist es möglich, ein Polymer aus 5 Teilen Acrylsäure, 5 Teilen Methacrylsäure und 5 Teilen Maleinsäureanhydrid mit Molgewicht 15.000 herzustellen und das Polymer mit 85 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.000 zu verestern.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können ggf. mit Wasser in eine wäßrige Lösung überführt werden und als Alkali- oder Erdalkali- oder Ammoniumsalz neutralisiert werden.

- 20 Weg 2:

- Bei einer anderen Ausführungsform zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polymerisaten wird zuerst ein Ester der ungesättigten Carbonsäuren mit den Alkylpolyalkylenglykolen hergestellt und diese Ester werden mit ungesättigten  
25 Carbonsäuren radikalisch copolymerisiert.

- 1 bis 19 Gew% Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Mischungen und ggf. Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid werden mit 81 bis 99 Gew% Alkylpolyalkylenglykol verestert und die erhaltenen Ester werden mit den üblichen und  
30 bekannten Methoden der Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation polymerisiert. Bevorzugt wird eine wäßrige Lösung hergestellt. Bei Bedarf kann die neutralisierte Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzform hergestellt werden.

Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden, das anschließend mit 9 Teilen Acrylsäure copolymerisiert wird.

- 5 Beispielsweise kann aus 19 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt und polymerisiert werden.

Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden und anschließend mit 9  
10 Teilen Methacrylsäure copolymerisiert werden.

Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure, 9 Teilen Methacrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden und anschließend polymerisiert werden.

15

Die erfindungsgemäßen Polymerisate unterliegen bezüglich der Herstellmethoden keinen Einschränkungen. Über die radikalische Polymerisationen und über Veresterungen kennt der Fachmann die Einzelheiten und verschiedenen Variationen, so daß Details hier nicht ausgeführt werden müssen.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate werden vorzugsweise in Slurries von Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen bei der Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt. Dabei dienen sie insbesondere zur Viskositätsverminderung des Slurries.

25

Die Erfindung betrifft auch Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Tensid, mindestens einen Builder und, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisats, wie es vorstehend beschrieben ist.

Weitere Inhaltsstoffe und ihre Mengen sind beispielsweise in EP-A-0669958 und der darin  
30 zitierten Literatur beschrieben.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln durch Vermischen mindestens eines Tensids, mindestens eines Builders

und gegebenenfalls weiteren üblichen Inhaltsstoffen mit Wasser zu einem Slurry und nachfolgendes Trocknen des Slurries, wobei das Vermischen in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die festen Inhaltsstoffe des Wasch- oder Reinigungsmittels, mindestens eines Polymerisats, wie es vorstehend beschrieben ist, ausgeführt wird.

5

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

Nach Weg 1, Weg 2 oder einer anderen Methode können folgende Polymerisate hergestellt  
5 werden:

Anteil ungesättigter Carbonsäure einpolymerisiert im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Anteil an Alkylpolyalkylen-glykol im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Molgewicht des erfindungsgemäßen Polymer (Gewichtsmittel)
10 Acrylsäure	90 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.500	20.000
1 Acrylsäure	99 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 8.000	12.000
19 Acrylsäure	81 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	25.000
10 Methacrylsäure	90 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	15.000
15 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	20.000
5 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 5.000	25.000
7 Acrylsäure und 8 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 750	30.000
1 Acrylsäure und 18 Methacrylsäure	81 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 750	40.000
10 Acrylsäure und 5 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 2.000	30.000
5 Acrylsäure, 8 Methacrylsäure und 5 Maleinsäure	82 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 750	50.000
10 Acrylsäure, 4 Methacrylsäure und 3 Maleinsäureanhydrid	83 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 5.000	30.000

### Anwendungstechnischer Teil

Bei der Herstellung von Waschmitteln müssen bis zu 15 einzelne Komponenten in teilweise sehr verschiedenen Mengenverhältnissen möglichst intensiv und gleichmäßig homogenisiert werden. Dabei kommt erschwerend hinzu, daß Tenside im Kontakt mit Wasser hochviskose Mischungen ergeben. Auch Feststoffaufschlämmungen wie von Zeolithen bilden hochviskose Slurries. Die Hilfsmittel zur Herstellung der Waschmittel müssen die Viskosität der Waschmittelkomponenten stark erniedrigen, daß im Crutcher ein möglichst wasserarmer Slurry hergestellt werden kann, der abschließend in anderen Trocknungseinrichtungen wieder entwässert, getrocknet und konfektioniert wird, so daß ein handhabbares Waschmittel entsteht.

Die Polymeren gemäß dem Stand der Technik besitzen zu hohe Ladungsdichten aufgrund der großen Anteile an über 20 Gew.-% einpolymerisierten Carbonsäuren. Solche Polymerisate sind mit den Waschmittelbestandteilen unverträglich und wirken deshalb auch nicht dispergierend auf einen wäßrigen Slurry. Polymerisate, die keine Carboxylgruppen enthalten, also aus einem Homopolymerisat von Polyalkylenglykolmonoacrylaten bestehen, sind für diesen Zweck ebenfalls nicht einsetzbar, da sie keine dispergierenden Eigenschaften besitzen.

Aufgrund der viskositätserniedrigenden Wirkung sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren wichtige Hilfsmittel bei der Herstellung phosphatreduzierter und phosphatfreier Wasch- und Reinigungsmittel. Durch die Verwendung dieser Hilfsmittel gelingt es, die Slurry-Konzentration im Crutcher auf mindestens 80 Gew.-% anzuheben. Dies bedeutet eine bessere Wirtschaftlichkeit durch günstigere Auslastung des Sprühturmes sowie eine Einsparung an Energie, weil weniger Wasser verdampft werden muss. Die homogenisierende und viskositätserniedrigende Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate wird durch Viskositätsmessungen an Waschmittelformulierungen veranschaulicht. Als Waschmittelslurry wird bei 60°C eine Aufschlämmung von 80 Gew.-% Waschmittelbestandteilen und 18 Gew.-% Wasser verwendet. Ein Polymerisat mit Molgewicht (Gewichtsmittel) 24.500, das durch Veresterung von 85 Gew.-% Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 mit 10 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% Methacrylsäure und anschließende Polymerisation und

Neutralisation als wäßrige Natriumsalz-Lösung hergestellt worden war, wurde zu 2 Gew.-% (fest/fest) zum Waschmittelslurry zugegeben.

Das Waschmittel zur Herstellung des Slurry setzte sich folgendermaßen zusammen:

5

10 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat als Na-Salz

6 Gew.-% Additionsprodukt von 7 mol Ethylenoxid an 1 mol C13/15 Oxoalkohol

30 Gew.-% Zeolith A

10 Gew.-% Soda

10 5 Gew.-% Natriummetasilikat

39 Gew.-% Natriumsulfat

Durch das Polymerisat wird die Viskosität des Waschmittelslurry von 30.000 mPas (ohne Additiv) nach 10 Minuten auf 10.000 mPas, nach 20 Minuten auf 5.000 mPas und nach 50  
15 Minuten auf 2.000 mPas abgesenkt.

Wie dieses Beispiel zeigt, sind erfindungsgemäße Polymerisate effektive Mittel zur Herstellung von Waschmitteln.

### Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten aus  
5 einer Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette, in der, bezogen auf die Hauptkette, 0 bis 30 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch Maleinsäure(anhydrid)- oder Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon und 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein können,  
10 und über Estergruppen an die Hauptkette gebundenen C<sub>1-30</sub>-Alkylpoly-C<sub>2-4</sub>-alkylenglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 250 bis 10.000 als Seitenketten,  
15 wobei, bezogen auf das Polymerisat 1, bis 19 Gew.-% der Hauptkette und 81 bis 99 Gew.-% der Seitenketten vorliegen und dieses Verhältnis und das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten so gewählt sind, daß im Polymerisat freie Carboxylgruppen vorliegen,  
20 als steuerbares Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Polymerisat 5 bis 15 Gew.-% der Hauptkette und 85 bis 95 Gew.-% der Seitenketten vorliegen.  
25
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten 500 bis 2000 beträgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
30 Poly(meth)acrylsäurekette aus (Meth)acrylsäure-Grundbausteinen und 0 bis 10 Gew.-% Maleinsäure(anhydrid)-Grundbausteinen aufgebaut ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Seitenketten C<sub>1-6</sub>-Alkylpolyethylenglykole eingesetzt werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Slurries von  
5 Waschmittelbestandteilen bei der Herstellung von festen Waschmitteln.
7. Verwendung nach Anspruch 6 zur Viskositätsverminderung des Slurries.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Tensid, mindestens einen  
10 Builder und, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, 0,2 bis 10 Gew.-%  
mindestens eines Polymerisats, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert ist.
9. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln durch  
15 Vermischen mindestens eines Tensids, mindestens eines Builders und  
gegebenenfalls weiteren üblichen Inhaltsstoffen mit Wasser zu einem Slurry und  
nachfolgendes Trocknen des Slurries, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen  
in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die festen Inhaltsstoffe des  
Wasch- oder Reinigungsmittels, mindestens eines Polymerisats, wie es in einem der  
Ansprüche 1 bis 5 definiert ist, durchgeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06394

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C11D3/37 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 35 743 A (CHEMOLUX SARL) 24 August 1995 (1995-08-24) claims 1-11 column 4, line 12-25 column 6, line 36-53 ---	1,6-9
A	EP 0 754 712 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 22 January 1997 (1997-01-22) page 6, paragraph 3; examples ---	1,3,5,6, 8
A	WO 97 45512 A (PROCTER & GAMBLE) 4 December 1997 (1997-12-04) claims 1,8-11; examples ---	1,4-6,8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2001

Date of mailing of the international search report

29/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertran Nadal, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC17EP 01/06394

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 324 568 A (ROHM & HAAS) 19 July 1989 (1989-07-19) cited in the application page 3, line 56 -page 4, line 25 claims 1-16; examples -----	1,8
A	DE 196 53 524 A (BASF AG) 25 June 1998 (1998-06-25) cited in the application page 12, line 1 -page 14, line 6 -----	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06394

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4435743	A	24-08-1995	DE 4435743 A1	24-08-1995
EP 0754712	A	22-01-1997	JP 2918798 B2	12-07-1999
			JP 8208769 A	13-08-1996
			JP 2918799 B2	12-07-1999
			JP 8208770 A	13-08-1996
			EP 0754712 A1	22-01-1997
			US 5952432 A	14-09-1999
			WO 9623822 A1	08-08-1996
WO 9745512	A	04-12-1997	GB 2313602 A	03-12-1997
			BR 9709505 A	10-08-1999
			EP 0906383 A1	07-04-1999
			WO 9745512 A1	04-12-1997
			US 5981460 A	09-11-1999
EP 0324568	A	19-07-1989	US 4797223 A	10-01-1989
			AU 625453 B2	09-07-1992
			AU 2835389 A	13-07-1989
			BR 8804744 A	08-05-1990
			CA 1336854 A1	29-08-1995
			DE 68917939 D1	13-10-1994
			DE 68917939 T2	13-04-1995
			EP 0324568 A2	19-07-1989
			ES 2060745 T3	01-12-1994
			JP 1185398 A	24-07-1989
			JP 2514239 B2	10-07-1996
			MX 169032 B	17-06-1993
			MX 9207283 A1	30-06-1994
			NO 174431 B	24-01-1994
			ZA 8900219 A	27-09-1989
DE 19653524	A	25-06-1998	DE 19653524 A1	25-06-1998
			AU 5859298 A	17-07-1998
			BR 9714056 A	09-05-2000
			WO 9828353 A2	02-07-1998
			EP 0946617 A2	06-10-1999
			JP 2001507054 T	29-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06394

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C11D3/37 C11D11/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 35 743 A (CHEMOLUX SARL) 24. August 1995 (1995-08-24) Ansprüche 1-11 Spalte 4, Zeile 12-25 Spalte 6, Zeile 36-53	1,6-9
A	EP 0 754 712 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Seite 6, Absatz 3; Beispiele	1,3,5,6,8
A	WO 97 45512 A (PROCTER & GAMBLE) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Ansprüche 1,8-11; Beispiele	1,4-6,8
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. Oktober 2001	29/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bertran Nadal, J
---	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06394

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 324 568 A (ROHM & HAAS) 19. Juli 1989 (1989-07-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 56 -Seite 4, Zeile 25 Ansprüche 1-16; Beispiele -----	1,8
A	DE 196 53 524 A (BASF AG) 25. Juni 1998 (1998-06-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 1 -Seite 14, Zeile 6 -----	1-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06394

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4435743	A	24-08-1995	DE 4435743 A1	24-08-1995
EP 0754712	A	22-01-1997	JP 2918798 B2	12-07-1999
			JP 8208769 A	13-08-1996
			JP 2918799 B2	12-07-1999
			JP 8208770 A	13-08-1996
			EP 0754712 A1	22-01-1997
			US 5952432 A	14-09-1999
			WO 9623822 A1	08-08-1996
WO 9745512	A	04-12-1997	GB 2313602 A	03-12-1997
			BR 9709505 A	10-08-1999
			EP 0906383 A1	07-04-1999
			WO 9745512 A1	04-12-1997
			US 5981460 A	09-11-1999
EP 0324568	A	19-07-1989	US 4797223 A	10-01-1989
			AU 625453 B2	09-07-1992
			AU 2835389 A	13-07-1989
			BR 8804744 A	08-05-1990
			CA 1336854 A1	29-08-1995
			DE 68917939 D1	13-10-1994
			DE 68917939 T2	13-04-1995
			EP 0324568 A2	19-07-1989
			ES 2060745 T3	01-12-1994
			JP 1185398 A	24-07-1989
			JP 2514239 B2	10-07-1996
			MX 169032 B	17-06-1993
			MX 9207283 A1	30-06-1994
			NO 174431 B	24-01-1994
			ZA 8900219 A	27-09-1989
DE 19653524	A	25-06-1998	DE 19653524 A1	25-06-1998
			AU 5859298 A	17-07-1998
			BR 9714056 A	09-05-2000
			WO 9828353 A2	02-07-1998
			EP 0946617 A2	06-10-1999
			JP 2001507054 T	29-05-2001