PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
D06L 3/02	A1	WO 95/30791
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 1995 (16.11.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01646

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1995 (29.04.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 16 208.1 7. Mai 1994 (07.05.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(71) Anmelder *(nur für US)*: BÄHR, Sylvia (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Gillbachstrasse 27, D-41466 Neuss (DE).

(72) Erfinder: BÄHR, Bernd-Dieter (verstorben).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KAISER, Heribert [DE/DE]; Lorettostrasse 18, D-40219 Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). KURZENDÖRFER, Claus-Peter [DE/DE]; Corellistrasse 80, D-40593 Düsseldorf (DE). WAHLE, Bernd [DE/DE]; Am Heidt 24, D-41564 Kaarst (DE). VAN DELDEN, Hildegard [DE/DE]; Zur Verlach 50, D-40723 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS AND POLYHYDROXY MONO OR BICARBOXYLATES IN TEXTILE BLEACHING

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN POLYMEREN UND POLYHYDROXYMONO- ODER DICARBOXYLATEN BEI DER TEXTILBLEICHE

(57) Abstract

The present invention relates to the use of sulphonate and/or carboxylate group-containing polymers and polyhydroxy mono or bicarboxylates to prevent the deposition of magnesium und calcium silicate during the bleaching of textiles with peroxides.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltenden Polymeren und Polyhydroxymono- oder -dicarboxylaten zur Verhinderung der Ablagerung von Magnesium- und Calciumsilikat bei der Textilbleiche mit Peroxiden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verwendung von wasserlöslichen Polymeren und Polyhydroxymono- oder dicarboxylaten bei der Textilbleiche.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen und phosphorfreien Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymeren sowie Polyhydroxymono- oder dicarboxylaten zur Verhinderung der Ablagerung von Magnesium- und Calciumsilikat bei der Textilbleiche mit Peroxiden.

Um eine naturgelbe Faser, z.B. Baumwolle, weiß zu bekommen, muß eine Vorbehandlung durchgeführt werden. Einer der Verfahrensschritte ist das Bleichen der farbigen Begleitstoffe ("Gilbene") üblicherweise mittels chemischer Oxidation.

In der Praxis wird zur chemischen Oxidation Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eingesetzt, dessen relativ gesehen niedriges Potential eine universelle Verwendung in Heiß- und Kaltprozessen bei Langzeit- und Schockbehandlungen ohne größere Probleme hinsichtlich Maschinenkorrosion und Verfahrenssicherheit erlaubt. Als entscheidendes Agens für die "Bleichreaktion" gilt das Perhydroxyanion HOO^-, das in bekannter Weise durch Eigendissoziation des H_2O_2 unter alkalischen Bedingungen gebildet wird.

Einen unerwünschten Konkurrenzprozeß stellt der Eigenzerfall des H_2O_2 in Radikale dar, die nicht nur die Gilbene, sondern auch die Faser angreifen und so schädigen.

Als Katalysatoren für den radikalischen H_2O_2-Zerfall wirken z.B. die in der Praxis immer anwesenden Schwermetalle. Die Inaktivierung dieser

...

Katalysatoren erfolgt sehr effektiv durch kolloidales Magnesiumsilikat, das durch Zusatz von Magnesiumsalzen und löslichem Silikat (z.B. Wasserglas) zur Bleichflotte entsteht. Ein Nachteil dieser H_2O_2-Stabilisierung durch anorganische Additive ist die Bildung von schwerlöslichen Erdalkalisilikaten aus dem löslichen Silikat und dem Calcium-/Magnesium-Härteeintrag aus der Faser (z.B. Baumwolle).

Die Erdalkalisilikate scheiden sich als Ablagerung auf Maschinenteilen und als Inkrustation auf der Faser ab. Zur kolloidalen Stabilisierung ("Thresholdeffekt") dieser Erdalkalisilikate in der Flotte werden komplexierende Additive eingesetzt. Diese Additive müssen allerdings unterstöchiometrisch wirksam sein, da sonst das unerwünschte komplexierende Lösen und damit eine Desaktivierung des kolloidalen Magnesiumsilikates erfolgt.

Übliche Bleichflotten enthalten demnach neben Wasser auch Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhydroxid, ein wasserlösliches Magnesiumsalz, ein wasserlösliches Alkalimetallsalz eines Silikates, Tenside sowie einen Ablagerungsinhibitor.

Gemäß dem Stand der Technik führt die Kombination von Alkalisilikat mit Phosphonaten oder Phosphonatkombinationen als Ablagerungsinhibitor zu einer guten Stabilisierung von Peroxid in der Bleichflotte unter gleichzeitiger Verhinderung von Erdalkalisilikat-Ablagerungen auf den harten Oberflächen der Maschinenteile.

Die EP-A-0 112 801 beschreibt als Stabilisator für Wasserstoffperoxid in Bleichflotten eine Kombination von einem Magnesiumkomplex aus oligomeren Phosphonsäureestern mit einer organischen Polyhydroxyverbindung, insbesondere Hydroxycarbonsäuren. Verkrustungen auf der Bleichapparatur sowie Inkrustationen auf dem behandelten Fasermaterial können jedoch nur durch vollständigen Verzicht auf die Silikate erzielt werden.

Die EP-A-0 210 952 beschreibt die Verwendung von Gemischen aus einer phosphorhaltigen Verbindung mit einer Polyhydroxyverbindung, insbesondere Polyhydroxycarbonsäuren, zur Unterdrückung der Zersetzung der Perkomponente in Bleichflotten. Hierbei können trotz hohem Silikatanteil Verkrustungen auf

...

der Bleichapparatur und Inkrustationen auf dem behandelten Fasermaterial vermieden werden.

U. Denter und E. Schollmeyer beschreiben in "Textilpraxis international", 1991, Seite 1334 ff den Einfluß von Kombinationen von Wasserglas und Polyhydroxycarbonsäuren auf die Stabilisierung von Wasserstoffperoxid in Bleichflotten.

Die GB-A-2 192 202 beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von alkalischem Peroxid enthaltenden Bleichlösungen für Textilien und Papierpulpen unter Verwendung von Poly-alpha-hydroxyacrylsäuresalzen.

Die DE-A-3 204 834 beschreibt ein Verfahren zum Bleichen von Web- und Wirkwaren mit Wasserstoffperoxid enthaltender Bleichflotte unter Verwendung von Komplexbildnern auf Basis von Polycarbon- und Polyoxycarbonsäuren in Kombination mit Magnesiumsalzen als Stabilisator.

Im Hinblick auf die Belastung der Umwelt mit phosphorhaltigen Verbindungen dürfte von Bleichflotten, die phosphorhaltige Komponenten enthalten, in der Zukunft jedoch Abstand zu halten sein.

Ausgehend davon war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, phosphorfreie Verbindungen vorzuschlagen, die die Bildung von Verkrustungen auf Maschinen und Inkrustationen auf dem behandelten Fasermaterial durch Erdalkalisilikate bei der Textilbleiche mit Peroxiden vermeiden. Diese Verbindungen sollten, verglichen zu den phosphorhaltigen Verbindungen, leistungsgleich sein, d.h. ein für den praktischen Einsatz relevantes phosphorfreies Additiv sollte bei gleicher Menge an Aktivsubstanz die Ablagerung vergleichbar wie das phosphorhaltige Additiv absenken. Vorzugsweise sollten diese phosphorfreien Verbindungen auch biologisch abbaubar sein.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymeren und Polyhydroxymono- oder dicarboxylaten zur Verhinderung der Ablagerung von Magnesium- und Calciumsilikat bei der Textilbleiche mit Peroxiden.

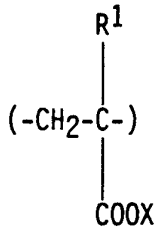
...

Wie bereits ausgeführt, enthalten übliche Bleichflotten Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhydroxide, wasserlösliche Magnesiumsalze, wasserlösliche Alkalimetallsalze eines Silikates, Tenside und den Ablagerungsinhibitor. Daneben können die Bleichflotten auch noch die üblichen Zusatzstoffe wie Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittel und/oder optische Aufheller enthalten.

Als phosphorfreier, wasserlöslicher Ablagerungsinhibitor werden erfindungsgemäß Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltende wasserlösliche Polymere eingesetzt, die gegebenenfalls noch zusätzliche, nicht-ionische Gruppen enthalten können.

Als geeignete Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltende Polymere haben sich insbesondere solche erwiesen, die Einheiten enthalten, die sich von 2 Monomertypen ableiten:
1. (Meth)Acrylsäure und deren Salze sowie
2. Acrylamidoalkyl- oder Acrylamidoarylsulfonate.
Zusätzlich können in dem Polymer, welches sich von den Monomertypen 1. und/oder 2. ableitet auch noch ein dritter Monomertyp eingebaut sein. Dabei handelt es sich um wenigstens eine Einheit, die sich aus Vinylestern, Vinylacetat oder substituierten Acrylamiden ableitet.

Die das Polymer aufbauenden Monomere sind dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der (Meth)Acrylsäure und deren Salze die nachfolgende Strukturformel (A) besitzen:

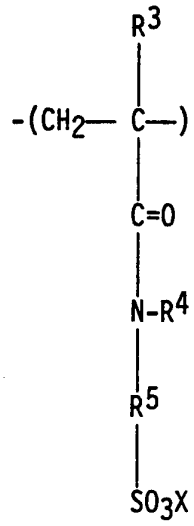


(A)

worin R^1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
X Wasserstoff, ein Metallkation oder N-$(R^2)_4$ ist, worin R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkylgruppe, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe oder ein Gemisch davon ist;

...

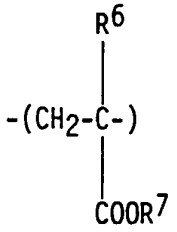
daß die Einheiten der Acrylamidoalkyl- oder Acrylamidoarylsulfonate die nachfolgende Strukturformel (B) besitzen:



(B)

worin R^3 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
R^4 Wasserstoff oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe ist,
R^5 eine C_1-C_8-Alkyl oder C_8-C_{10}-Arylalkylgruppe und worin X eine Gruppe ist, wie für die Strukturformel (A) definiert.

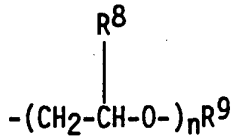
Die oben genannten nichtionischen Monomereinheiten, die gegebenenfalls im Polymer enthalten sein können, sind dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Vinylester die nachfolgende Strukturformel (C) besitzen:



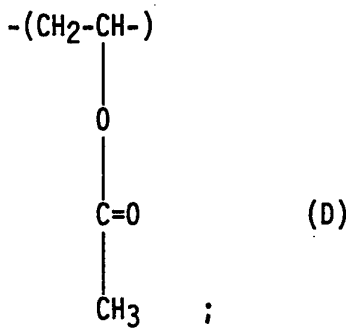
(C)

worin R^6 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist und R^7 eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylalkylgruppe oder eine Gruppe der Strukturformel

...

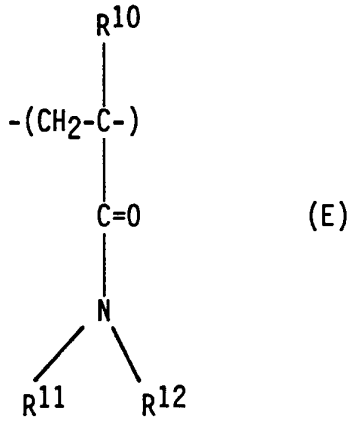


worin R^8 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
R^9 eine C_1-C_6-Alkylgruppe oder Wassestoff ist und
n eine gerade Zahl zwischen 1 und 3 ist;
daß die Einheit des Vinylacetates die nachfolgende Strukturformel (D) besitzt:



(D)

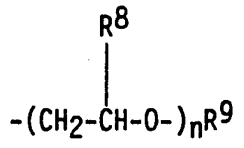
daß die Einheiten der substituierten Acrylamide die nachfolgende Strukturformel (E) besitzen:



(E)

worin R^{10} Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist und R^{11} und R^{12} jeweils Wasserstoff, eine C_1-C_8-Alkylgruppe, eine C_6-C_8-Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Gruppe der nachfolgenden Strukturformel

...



wie für die Strukturformel (C) definiert ist, so daß R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

Bevorzugte (Meth)Acrylsäuren und Salze sind ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Natriumsalze.

Das bevorzugte substituierte Acrylamidosulfonat ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, die bevorzugten (Alkyl)substituierten Acrylamide sind jene der gehinderten Amine, tert.-Butylacrylamid und Dimethylacrylamid. Die bevorzugten Vinylester sind Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Cellosolve-Acrylat.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung für die Verwendung als Ablagerungsinhibitor sind Polymere, welche 10 bis 90 Gew.-% von (Meth)Acrylsäure oder von deren Salze abgeleitete Einheiten und 90 bis 10 Gew.-% von Acrylamidoalkyl- oder Acrylamidoarylsulfonateinheiten enthalten, wobei die Polymere ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3000 bis 25000 besitzen.

Im Sinne der Erfindung kommen für die Verwendung als Ablagerungsinhibitor ferner insbesondere Terpolymere oder Interpolymere in Frage, welche zwischen 10 und 84 Gew.-% von (Meth)Acrylsäure oder von deren Salze abgeleitete Einheiten, 11 - 40 Gew.-% von Acrylamidoalkyl- oder -arylsulfonateinheiten und 5 - 50 Gew.-% einer oder mehrerer Einheiten enthalten, die ausgewählt sind aus Vinylestern, Vinylacetat und substituierten Acrylamiden, wobei die Polymere ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3000-25000 besitzen. Terpolymere sind aus drei, Interpolymere aus vier oder mehreren Monomeren aufgebaut.

Vorzugsweise werden die von der (Meth)Acrylsäure oder deren Salze abgeleiteten Einheiten in den Polymeren in einem Anteil von wenigstens 30 Gew.-% eingesetzt.

...

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polymere beträgt vorzugsweise 4000 bis 8000 und besonders 4500 bis 5500.

Das Terpolymere, welches im Sinne der vorliegenden Erfindung am meisten bevorzugt ist, ist aufgebaut aus 57 Gew.-% Einheiten aus (Meth)Acrylsäure oder deren Salze, 23 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und 20 Gew.-% eines Vinylesters, Vinylacetat oder alkylsubstituiertes Acrylamid und besitzt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 4500 und 5500.

Zur Herstellung der oben genannten Terpolymere und Interpolymere wird auf die US-PS-4 711 725 verwiesen.

Als Polyhydroxymonocarboxylate werden die Natrium- oder Kaliumsalze insbesondere der Gluconsäure, Glucoheptonsäure, Ascorbinsäure oder der Lactobionsäure oder Gemische davon eingesetzt.

Als Polyhydroxydicarboxylate werden die Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere der Weinsäure oder Glucarsäure eingesetzt.

Der Anteil des Ablagerunsinhibitors (Aktivsubstanz) in der Bleichflotte beträgt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,08 Gew.-%.

Als Peroxid wird vorzugsweise Wasserstoffperoxid in Form seiner 30 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung eingesetzt.

Als Alkalimetallhydroxid kommen vor allem Kaliumhydroxid oder inbesondere das preisgünstigere Natriumhydroxid in Frage. Auch Gemische aus Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid eignen sich im Hinblick auf die Homogenität der Zusammensetzung besonders gut dazu. Vorzugsweise wird das Alkalimetallhydroxid in Form seiner wäßrigen Lösung der Bleichflotte zugesetzt. Durch den Zusatz von Alkalimetallhydroxid werden alkalische Zusammensetzungen erhalten, wobei die Alkalität der Zusammensetzungen durch die Konzentration an Alkalimetallhydroxid bestimmt wird.

...

Als wasserlösliche Magnesiumsalze kommen z.B. das Acetat, vor allem das Sulfat oder dessen Heptahydrat und insbesondere das Chlorid oder dessen Hexahydrat des Magnesiums in Betracht. Die Magnesiumsalze werden in der Regel als Feststoff eingesetzt, wobei festes Magnesiumsulfatheptahydrat im Vordergrund des Interesses steht.

Als wasserlösliches Alkalimetallsalz eines Silikates kommt insbesondere Natron-Wasserglas mit einem Gehalt von 24 bis 28 Gew.-% SiO_2, vor allem als wäßrige, etwa 30 bis 40 Gew.-%ige Lösungen, in Betracht. Besonders bevorzugt ist das Natronwasserglas 37/40 (Handelsprodukt der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf) mit einem Gehalt an SiO_2 von 26,6 bis 27 Gew.-% und einem Gehalt an Na_2O von 7,8 bis 8,2 Gew.-%.

Als Tenside (Netzmittel) kommen sowohl anionische als auch nichtionische Tenside oder deren Gemische in Betracht. Bevorzugte anionische Tenside sind z.B. Alkansulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte, Eiweißspaltprodukte oder deren Salze und vor allem Alkylsulfatsalze und Alkylbenzolsulfonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Alkylrest. Bevorzugte nichtionische Tenside sind Addukte aus Alkylenoxiden, vor allem Propylen- und inbesondere Ethylenoxid, und Alkylphenolen mit z.B. 3 bis 12 C-Atomen im Alkylrest, vor allem Fettsäureamiden und insbesondere Fettalkoholen, wobei Addukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen besonders bevorzugt sind und als Gemisch mit den Alkylsulfaten und Alkansulfaten und den Alkylbenzolsulfonsäuren der angegebenen Art im Vordergrund des Interesses stehen. Als weitere Komponenten in diesen Gemischen eignen sich auch Silikontenside bzw. Silikonöle.

Als Entschäumungs- und/oder Entlüftungsmittel können höhere Alkohole, z.B. Isooctylalkohol und z.B. Phosphorsäureester eingesetzt werden.

Das zu behandelnde Textilmaterial kann in den verschiedensten Verarbeitungsstufen vorliegen, z.B. als loses Material, Garn, Gewebe oder Gewirke. Hierbei handelt es sich also in der Regel stets um textile Fasermaterialien, die aus reinen textilen Zellulosefasern oder aus Gemischen aus textilen Zellulosefasern mit textilen Synthesefasern hergestellt wurden.

...

Als zellulosische Fasern kommen z.B. solche aus regenerierter Zellulose, wie z.B. Zellwolle und Viskose, solche aus nativer Zellulose, wie z.B. Hanf, Leinen, Jute und vor allem Baumwolle und als synthetische Fasern solche aus Polyacrylnitril und vor allem aus Polyester und Polyamid in Betracht.

Gewebe aus Baumwolle oder regenerierter Zellulose oder Mischgewebe aus Baumwolle und Polyester und aus Baumwolle und Polyamid eignen sich besonders gut dazu, erfindungsgemäß behandelt zu werden, wobei Baumwollgewebe und -gewirke im Vordergrund des Interesses stehen. Der eigentlichen Peroxidbleiche können Vorprozesse, wie z.B. Waschen mit Tensiden, enzymatische Entschlichtung, alkalisches Abkochen, Laugieren bzw. Mercerisieren und andere Bleichstufen vorausgegangen sein.

Die Applikationsverfahren zum alkalischen, oxidativen Bleichen von Zellulose enthaltenden Fasermaterialien mit Bleichflotten unter erfindungsgemäßer Verwendung der Ablagerungsinhibitoren werden nach an sich bekannten Methoden durchgeführt.

Bei der industriell kontinuierlich durchgeführten Peroxidbleiche (Klotzverfahren) werden die getränkten Warenbahnen zunächst bei einer Temperatur von 10 - 40 °C mit der Bleichflotte (Klotzflotte) in Kontakt gebracht. Die durch diese Imprägnierung aufgebrachten Chemikalien wirken sodann auf das Textilmaterial ein, wobei Einwirkungszeit, gegebenenfalls erhöhte Temperatur und Chemikalienkonzentration in direktem Zusammenhang stehen und die gewählten Bedingungen von der Beschaffenheit des Fasermaterials und vor allem der zur Verfügung stehenden Anlage abhängen. Anschließend werden die textilen Bahnen bei Temperaturen zwischen 60 bis 95 °C kontinuierlich gewaschen.

Die sichtbaren, durch das Erdalkalimetallsilikat hervorgerufenen Ablagerungen bilden sich jedoch verstärkt an den ersten Walzen, im Dämpfer, was auf die hier besonders starken Kondensations- und Verdünnungseffekte zurückzuführen ist, und den ersten Walzen der ersten Waschabteile. Ablagerungen bilden sich prinzipiell auch auf den Gewebebahnen, was unter Umständen zu Griffproblemen führt. Die Bahnen durchlaufen die Anlage aber

...

nur einmal, während die Ablagerungen auf den Maschinenteilen mit der Zeit kumulieren. Die Erdalkalisilikat-Ablagerungen sind im Vergleich zu Carbonat-Ablagerungen sehr viel schwerer löslich, so daß den Ablagerungen aus Erdalkalisilikat auf Maschinenteilen nicht mehr ohne weiteres beizukommen ist. Erdalkaliksilikat-Ablagerungen sind im Gegensatz zu Carbonat-Ablagerungen nicht ohne weiteres durch Säurezugabe löslich. Bei Silikat-Ablagerungen tritt dabei nur die Bildung der ebenfalls schwerlöslichen Kieselsäure auf. Aus diesem Grunde unterscheiden sich Erdalkalicarbonat- und Silikatablagerungen erheblich.

Für die Beurteilung der Wirksamkeit der Ablagerungsinhibitoren wurde daher die Bildung von Ablagerungen auf der ersten Dämpferwalze visuell untersucht und die Belegung der Walzenoberfläche in "blank" (keine erkennbaren Ablagerungen), "sehr schwach belegt" (kaum erkennbare Ablagerungen), "schwach belegt" (deutlich erkennbare, jedoch noch unwesentliche Ablagerungen) und "belegt" (deutlich erkennbare Ablagerungen) eingeteilt.

Zum Vergleich mit den phosphorhaltigen Ablagerungsinhibitoren des Standes der Technik mit den erfindungsgemäß verwendeten phosphorfreien Additiven wurde durchweg der ablagerungsintensive Vorgang an den kritischen Walzen des oben beschriebenen Verfahrens hinsichtlich der Ablagerungen verglichen.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die vorliegende Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

...

Beispiele

Bleichflotten-Standardzusammensetzung pro Liter:
0,15 g $MgSO_4$ x 7 H_2O, 15 ml Wasserglas 37/40 (Handelsprodukt der Firma Henkel KGaA), 8 g Natriumhydroxid, 7 ml Cottoclarin VK (Mischung aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden), 3 ml Fuman L (Mischung aus Aniontensiden und Niotensiden), 40 ml Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig in Wasser) sowie Ablagerungsinhibitor.

Der Zusatz an Ablagerungsinhibitor wurde jeweils so bemessen, daß eine Konzentration an Aktivsubstanz von 0,01 bis 0,2 Gew.-% resultierte.

Als phosphorhaltiger Ablagerungsinhibitor wurden 2 ml einer Lösung einer Phosphonatkombination (29 gew.-%ig) pro Liter Bleichflotte eingesetzt, entsprechend 0,058 Gew.-% Aktivsubstanz in der Bleichflotte.

Die Ablagerung von Erdalkalisilikat auf der ersten Dämpferwalze nach einer Testdauer von 6 h wurde visuell nach den oben beschriebenen Kriterien bestimmt.

Bei Einsatz der oben angeführten Rezeptur ohne Ablagerungsinhibitor erfolgte eine sehr starke Belegung der Dämpferwalze.

Bei Einsatz der oben angeführten Rezeptur mit 2 ml des phosphorhaltigen Ablagerungsinhibitors war die Walze unter den oben angeführten Bedingungen als "blank" zu beurteilen.

Verwendung von Ablagerungsinhibitoren gemäß der Erfindung:
Alle Versuche unter Verwendung von Ablagerungsinhibitoren gemäß der Erfindung wurden unter den oben angeführten Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

...

Tabelle

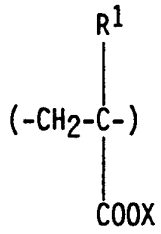
Chemische Konstitution	Molgewicht	gew.-%ig an Aktivsubstanz (Gew.-% in Bleichflotte)	Beurteilung
Carboxylat-, Sulfonat- und nichtionische Gruppen enthaltendes Terpolymer	4500	40 (0,08)	blank
Carboxyalt- und Sulfonatgruppen enthaltendes Acrylsäurecopolymer	4500	40 (0,08)	schwach belegt
anionisches Polymer	niedrigmolekular	ca. 50 (0,1)	sehr schwach belegt
Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymer	3000-4000	40 (0,08)	schwach belegt
Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer	7000	40 (0,08)	schwach belegt
K-Glucarat	248	100 (0,08)	sehr schwach belegt
Na-Gluconat	218	100 (0,08)	schwach belegt

...

Patentansprüche

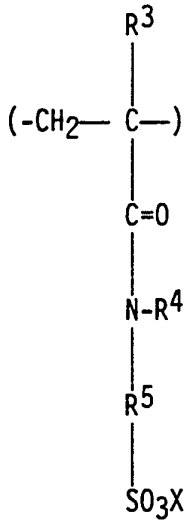
1. Verwendung von wasserlöslichen Polymeren, die ausgewählt sind aus Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymeren und Polyhydroxymono- oder dicarboxylaten zur Verhinderung der Ablagerung von Magnesium- und Calciumsilikat bei der Textilbleiche mit Peroxiden.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymeren aufgebaut sind aus Einheiten der (Meth)Acrylsäure und deren Salze, welche die nachfolgende Strukturformel (A) besitzen:



(A)

worin R^1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
X Wasserstoff, ein Metallkation oder $N-(R^2)_4$ ist, worin R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkylgruppe, eine C_1-C_4-Hydroxyalkylgruppe oder ein Gemisch davon und/oder die Einheiten der Acrylamidoalkyl- oder -arylsulfonate die nachfolgende Strukturformel (B) besitzen:



(B)

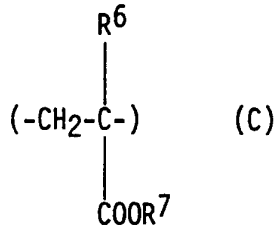
...

worin R^3 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
R^4 Wasserstoff oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe ist,
R^5 eine C_1-C_8-Alkyl oder C_8-C_{10}-Arylalkylgruppe und worin X eine Gruppe ist, wie für die Strukturformel (A) definiert.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonat- und Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymere aufgebaut sind aus 10 bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure oder deren Salze abgeleiteten Einheiten und 90 bis 10 Gew.-% von Acrylamidoalkyl- oder Acrylamidoarylsulfonat-Einheiten und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3000 bis 25000 besitzen.

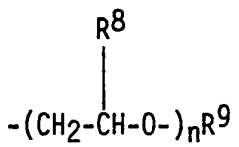
4. Vewendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymere zusätzlich nichtionische Gruppen enthalten, die ausgewählt sind aus Vinylestern, Vinylacetat und substituierten Acrylamiden.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Einheiten der Vinylestr die nachfolgende Strukturformel (C) besitzen:



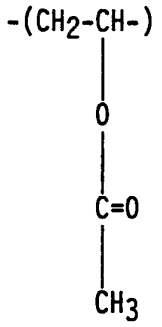
(C)

worin R^6 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist und R^7 eine C_1-C_6-Alkylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylgruppe, eine C_6-C_{10}-Arylalkylgruppe oder eine Gruppe der Strukturformel



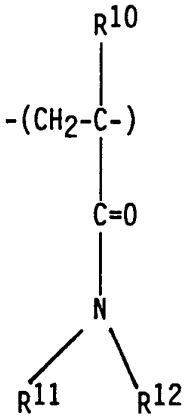
...

worin R^8 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
R^9 eine C_1-C_6-Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und
n eine gerade Zahl zwischen 1 und 3 ist;
daß die Einheit des Vinylacetates die nachfolgende Strukturformel (D) besitzt:



(D)

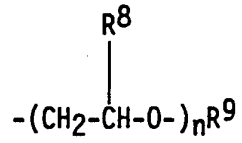
daß die Einheiten der substituierten Acrylamide die nachfolgende Strukturformel (E) besitzen:



(E)

worin R^{10} Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist und R^{11} und R^{12} jeweils Wasserstoff, eine C_1-C_8-Alkylgruppe, eine C_6-C_8-Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Gruppe der nachfolgenden Strukturformel

...



wie für die Strukturformel (C) definiert ist, so daß R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonat- und/oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymere ein Terpolymer oder Interpolymer sind, welche zwischen 10 und 84 Gew.-% von (Meth)Acrylsäure oder von deren Salzen abgeleitete Einheiten, 11 - 40 Gew.-% von Acrylamidoalkyl- oder -arylsulfonat-Einheiten und 5 - 50 Gew.-% einer oder mehrerer der Einheiten enthalten, die ausgewählt sind aus Vinylestern, Vinylacetat und substituierten Acrylamiden, wobei die Polymere ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3000-25000 besitzen.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere aufgebaut ist aus 57 Gew.-% Einheiten aus (Meth)Acrylsäure oder deren Salze, 23 Gew.-% Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure und 20 Gew.-% eines Vinylesters, Vinylacetat oder einem Alkylsubstituiertem Acrylamid.

8. Verwendung nach Anspruch 3, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 4000-8000 besitzen.

9. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxymonocarboxylat das Natrium oder Kaliumcarboxylat der Ascorbinsäure oder der Lactobionsäure eingesetzt wird.

10. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxydicarboxylat das Natrium- oder Kaliumcarboxylat der Glucarsäure, Gluconsäure oder der Weinsäure eingesetzt wird.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Polymeren (Aktivsubstanz),

...

Polyhydroxymono- oder Dicarboxylates in der Bleichflotte zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/EP 95/01646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D06L3/02

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 6 D06L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 210 952 (CIBA GEIGY) 4 February 1987 cited in the application see page 14; examples 5,6	1,10
X	DE,A,33 10 351 (CIBA GEIGY) 29 September 1983 see page 17; claims 16-20; examples	1,8,11
X	CH,A,542 313 (DEGUSSA) 15 November 1973 see column 10; example 1 see column 1, line 29 - line 36	1,2,8,11
X	DE,A,20 35 047 (DEGUSSA) 20 January 1972 see page 2; example 1 see page 5	1,2,8,11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 September 1995	14.09.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/EP 95/01646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 301 627 (BASF) 17 September 1976 see page 4 - page 5; examples	1,2,4,5, 8,11
X	EP,A,0 585 038 (CROSFIELD JOSEPH & SONS) 2 March 1994 see page 10, line 12 - line 13; claims; table V	1,2,4,5, 11
A	EP,A,0 186 990 (DOW CHEMICAL CO) 9 July 1986 see claims; examples	1-8
A	DE,A,32 04 834 (DEGUSSA) 1 September 1983 cited in the application see examples	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ir ational Application No
PCT/EP 95/01646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0210952	04-02-87	JP-C-	1764440	28-05-93
		JP-B-	4057719	14-09-92
		JP-A-	62068900	28-03-87
		US-A-	4725281	16-02-88
DE-A-3310351	29-09-83	NONE		
CH-A-542313	15-11-73	DE-A-	1904940	06-08-70
		AT-A,B	313235	15-01-74
		BE-A-	745313	30-07-70
		CH-A-	7970	30-03-73
		CH-B-	534764	15-03-73
		FR-A-	2037337	31-12-70
		GB-A-	1296412	15-11-72
		NL-A-	7000760	04-08-70
		SE-B-	361417	05-11-73
DE-A-2035047	20-01-72	NONE		
FR-A-2301627	17-09-76	DE-A-	2506799	26-08-76
		DE-A-	2557693	30-06-77
		AT-B-	355540	10-03-80
		CH-A,B	623445	15-06-81
		NL-A-	7601512	20-08-76
		US-A-	3996151	07-12-76
EP-A-0585038	02-03-94	NONE		
EP-A-0186990	09-07-86	US-A-	4614646	30-09-86
		AU-B-	576280	18-08-88
		AU-A-	5125685	03-07-86
		CA-A-	1235881	03-05-88
		DE-A-	3584669	19-12-91
		JP-C-	1842790	12-05-94
		JP-A-	61155208	14-07-86
DE-A-3204834	01-09-83	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D06L3/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D06L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 210 952 (CIBA GEIGY) 4.Februar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 14; Beispiele 5,6	1,10
X	DE,A,33 10 351 (CIBA GEIGY) 29.September 1983 siehe Seite 17; Ansprüche 16-20; Beispiele	1,8,11
X	CH,A,542 313 (DEGUSSA) 15.November 1973 siehe Spalte 10; Beispiel 1 siehe Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 36	1,2,8,11
X	DE,A,20 35 047 (DEGUSSA) 20.Januar 1972 siehe Seite 2; Beispiel 1 siehe Seite 5	1,2,8,11

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7.September 1995	14.09.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Pfannenstein, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01646

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 301 627 (BASF) 17.September 1976 siehe Seite 4 - Seite 5; Beispiele ---	1,2,4,5, 8,11
X	EP,A,0 585 038 (CROSFIELD JOSEPH & SONS) 2.März 1994 siehe Seite 10, Zeile 12 - Zeile 13; Ansprüche; Tabelle V ---	1,2,4,5, 11
A	EP,A,0 186 990 (DOW CHEMICAL CO) 9.Juli 1986 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-8
A	DE,A,32 04 834 (DEGUSSA) 1.September 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0210952	04-02-87	JP-C-	1764440	28-05-93
		JP-B-	4057719	14-09-92
		JP-A-	62068900	28-03-87
		US-A-	4725281	16-02-88
DE-A-3310351	29-09-83	KEINE		
CH-A-542313	15-11-73	DE-A-	1904940	06-08-70
		AT-A,B	313235	15-01-74
		BE-A-	745313	30-07-70
		CH-A-	7970	30-03-73
		CH-B-	534764	15-03-73
		FR-A-	2037337	31-12-70
		GB-A-	1296412	15-11-72
		NL-A-	7000760	04-08-70
		SE-B-	361417	05-11-73
DE-A-2035047	20-01-72	KEINE		
FR-A-2301627	17-09-76	DE-A-	2506799	26-08-76
		DE-A-	2557693	30-06-77
		AT-B-	355540	10-03-80
		CH-A,B	623445	15-06-81
		NL-A-	7601512	20-08-76
		US-A-	3996151	07-12-76
EP-A-0585038	02-03-94	KEINE		
EP-A-0186990	09-07-86	US-A-	4614646	30-09-86
		AU-B-	576280	18-08-88
		AU-A-	5125685	03-07-86
		CA-A-	1235881	03-05-88
		DE-A-	3584669	19-12-91
		JP-C-	1842790	12-05-94
		JP-A-	61155208	14-07-86
DE-A-3204834	01-09-83	KEINE		