



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 20 656 T2** 2009.06.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 537 198 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/37** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 20 656.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/28611**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 754 510.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/024858**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.03.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.06.2009**

(30) Unionspriorität:

410093 P 12.09.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(72) Erfinder:

**ORTIZ, Rafael, Milford, OH 45150, US; SCHEIBEL,
Jeffrey John, Loveland, OH 45140, US;
SADLOWSKI, Eugene Steven, Cincinnati, OH
45252, US; METROT, Veronique Sylvie, B-1040
Brussels, BE**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **POLYMERSYSTEME UND DIESE ENTHALTENDE REINIGUNGS- ODER WASCHMITTELZUSAM-
MENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymersysteme, die anionische und modifizierte Polyaminpolymere umfassen, Reinigungszusammensetzungen, die Polymersysteme umfassen, und Verfahren zur Reinigung von Oberflächen und textilen Stoffen unter Verwendung dieser Reinigungszusammensetzungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Wenn anionische und kationische oder zwitterionische Polymere in fester oder in Lösungsform in innigen Kontakt miteinander gebracht werden, verringern die entgegengesetzten Ladungen dieser Materialien bekanntlich die Produktstabilität. Beispielsweise führt in flüssigen Reinigungszusammensetzungen die Kombination von anionischen und kationischen oder zwitterionischen Polymeren in der Regel zu einer Phasentrennung. Ohne sich an eine Theorie binden zu wollen, wird angenommen, dass die Kombination von zwei Molekülen entgegengesetzter Ladung im Allgemeinen eine Verringerung der Hydrophilie und Solvatierung durch Wasser zur Folge hat, was zur Ausfällung führt. Infolgedessen werden Polymersysteme, in denen anionische und kationische oder zwitterionische Polymere in innigem Kontakt miteinander stehen, im Allgemeinen nicht auf Gebieten wie dem Gebiet der Reinigungszusammensetzungen verwendet.

[0003] Überraschenderweise haben die Anmelder gefunden, dass bestimmte Kombinationen von anionischen und kationischen oder zwitterionischen Polymeren tatsächlich stabil sind, wenn sie in innigen Kontakt miteinander gebracht werden. Ferner haben die Anmelder entdeckt, dass, wenn solche Polymersysteme in Reinigungszusammensetzungen verwendet werden, diese Reinigungszusammensetzungen unerwarteterweise verbesserte Schmutzwiederanlagerungs- und Aufhellungseigenschaften zeigen.

[0004] Detergentszusammensetzungen, die polymere Polycarboxylat- und Polyamin-Schmutzlösemittel umfassen, sind bekannt, beispielsweise aus US 6,066,612. Jedoch beschreiben diese Zusammensetzungen nicht die Polymersysteme der vorliegenden Erfindung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymersysteme, die ein anionisches Polymer und ein modifiziertes Polyaminpolymer enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Reinigungszusammensetzungen, die solche Polymersysteme umfassen, und Verfahren zur Anwendung solcher Reinigungszusammensetzungen, um eine Stelle wie einen textilen Stoff oder eine harte Oberfläche zu reinigen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymersysteme, die anionische und modifizierte Polyaminpolymere umfassen, Reinigungszusammensetzungen, die Polymersysteme umfassen, und Verfahren zur Reinigung von Oberflächen und textilen Stoffen unter Verwendung dieser Reinigungszusammensetzungen.

Definitionen und Testverfahren

[0007] Wie hierin verwendet, bezeichnet der Ausdruck Molekulargewicht-Gewichtsmittel das Molekulargewicht-Gewichtsmittel, das anhand einer Gelpermeationschromatographie gemäß dem in Colloids and Surfaces A., Physico Chemical & Engineering Aspects, Bd. 162, 2000, S. 107–121, zu findenden Protokoll bestimmt wird.

[0008] Wie hierin verwendet, sollen die Artikel ein und eine, wenn hierin verwendet, beispielsweise „ein anionisches Polymer“ oder „ein modifiziertes Polyamin“, ein Material oder mehrere der beanspruchten oder beschriebenen Materialien bedeuten.

[0009] Alle Prozent- und Verhältnisangaben sind, sofern nicht anders angegeben, nach Gewicht berechnet. Alle Prozentsätze und Verhältnisse sind auf Grundlage der Gesamtzusammensetzung berechnet, sofern nicht anderweitig angegeben.

[0010] Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Bestandteils- oder Zusammensetzungskonzentrationen auf die Wirkstoffkonzentration des Bestandteils oder der Zusammensetzung und schließen Verunreinigungen ein.

gungen, beispielsweise Lösungsmittelreste oder Nebenprodukte, aus, die in im Handel erhältlichen Quellen vorliegen können.

[0011] Alle zitierten Dokumente sind in ihren relevanten Teilen durch Bezugnahme hierin aufgenommen; die Zitierung eines Dokuments bedeutet kein Einverständnis damit, dass dieses einen Stand der Technik für die vorliegende Erfindung darstellt.

Polymersysteme

[0012] Die Polymersysteme der Anmelder umfassen ein anionisches Polymer und ein modifiziertes Polyaminpolymer gemäß Anspruch 1. In den Polymersystemen der Anmelder kann das Verhältnis von anionischem Polymer zu modifiziertem Polyaminpolymer bei etwa 1:20 bis etwa 20:1 liegen. In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder kann das Verhältnis von anionischem Polymer zu modifiziertem Polyaminpolymer bei etwa 1:10 bis etwa 10:1 liegen. In noch einem weiteren Aspekt der Erfindung der Anmelder kann das Verhältnis von anionischem Polymer zu modifiziertem Polyaminpolymer bei etwa 3:1 bis etwa 1:3 liegen. In noch einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder kann das Verhältnis von anionischem Polymer zu modifiziertem Polyaminpolymer bei etwa 1:1 liegen.

Anionische Polymere

[0013] Geeignete anionische Polymere schließen statistische Polymere, Blockpolymere und deren Mischungen ein. Solche Polymere umfassen in der Regel erste und zweite Einheiten in einem Verhältnis von etwa 100:1 bis etwa 1:5. Geeignete erste Einheiten schließen Einheiten ein, die von monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Monomeren abgeleitet sind, die mindestens eine Carbonsäuregruppe umfassen, Salze dieser Monomere und Mischungen davon. Nicht einschränkende Beispiele für geeignete Monomere schließen monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, beta-Acryloxypropionsäure, Vinylelessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Ethacrylsäure, alpha-Chloracrylsäure, alpha-Cyanacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, deren Salzen und Mischungen davon. In einem Aspekt der Erfindung der Anmelder umfassen geeignete erste Einheiten Monomere, die vollständig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Folgendem besteht: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Mischungen.

[0014] Geeignete zweite Einheiten schließen ein:

1.) Einheiten, die von modifizierten ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, welche die Formeln R-Y-L und

R-Z aufweisen, worin:

a.) R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $C(X)H=C(R^1)$ -, worin

(i) R^1 für H oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; und

(ii) X für H, CO_2H oder CO_2R_2 steht, worin R_2 für Wasserstoff, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium- und Aminbasen, gesättigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{20} -Alkylaryl steht;

b.) Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-CH_2-$, $-CO_2-$, $-OCO$ und $-CON(R^a)$ -, $-CH_2OCO$ -, worin R^a für H oder C_1 - C_4 -Alkyl steht;

c.) L ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammonium- und Aminbasen, gesättigtem C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{20} -Alkylaryl; und

d.) Z ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{12} -Arylalkyl.

[0015] In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder gilt:

a.) R ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $C(X)H=C(R^1)$ -, worin

(i) R^1 für H steht und

(ii) X für H oder CO_2H steht;

b.) Y steht für $-CO_2-$;

c.) L ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkalimetallen, C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{20} -Alkylaryl; und

d.) Z ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{12} -Arylalkyl.

[0016] In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder sind die Variablen R, R^1 , Y, L und Z wie unmittelbar vorstehend beschrieben, und die Variable X ist H.

[0017] Geeignete anionische Polymere, die solche ersten und zweiten Einheiten umfassen, weisen in der Re-

gel ein Molekulargewicht-Gewichtsmittel von etwa $1,7E-21$ g (1000 Da) bis etwa $1,7E-19$ g (100.000 Da) auf. Beispiele für solche Polymere schließen Alcosperse® 725 und Alcosperse® 747, erhältlich von Alco Chemical, Chattanooga, Tennessee, USA, und Acusol® 480N von Rohm & Haas Co., Spring House, Pennsylvania, USA, ein.

[0018] Eine andere Klasse von geeigneten zweiten Einheiten schließt Einheiten ein, die von ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind, die 1 bis 100 Wiederholungseinheiten aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_4 -Kohlenstoffalkoxiden und deren Mischungen. Ein Beispiel für ein solches ungesättigtes Monomer wird durch die Formel J-G-D dargestellt, worin:

- 1.) J ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $C(X)H=C(R_1)-$, worin
 - a.) R_1 für H oder C_1 - C_4 -Alkyl steht;
 - b.) X für H, CO_2H oder CO_2R_2 steht, worin R_2 für Wasserstoff, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium- und Aminbasen, gesättigtes C_2 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl steht;
- 2.) G ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_4 -Alkyl, -O-, $-CH_2O-$, $-CO_2-$.
- 3.) D ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
 - a.) $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^3O)_dR_4$;
 - b.) $-CH_2CH[O(R^3O)_dR^4]CH_2OH$;
 - c.) $-CH_2CH(OH)CH_2NR^5(R^3O)_dR^4$;
 - d.) $-CH_2CH[NR^5(R^3O)_dR^4]CH_2OH$, und deren Mischungen, worin R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,4-Butylen und Mischungen davon;
 R^4 eine Verkappungseinheit ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{20} -Alkylaryl;
 R^5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{12} -Aryl und C_7 - C_{20} -Alkylaryl; und der tiefgestellte Index d eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist.

[0019] In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder gilt:

- 1.) J ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $C(X)H=C(R_1)-$, worin
 - a.) R_1 für H oder C_1 - C_4 -Alkyl steht;
 - b.) X H oder CO_2H ist;
- 2.) G ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -O-, $-CH_2O-$, $-CO_2-$.
- 3.) D ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
 - a.) $-CH_2CH(OH)CH_2O(R^3O)_dR_4$;
 - b.) $-CH_2CH[O(R^3O)_dR^4]CH_2OH$ und deren Mischungen, worin R^3 Ethylen ist;
 R^4 eine Verkappungseinheit ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H und C_1 - C_4 -Alkyl; und d eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist.

[0020] In noch einem weiteren Aspekt der Erfindung der Anmelder sind die Variablen J, D, R^3 und d wie unmittelbar vorstehend beschrieben, und die Variablen R_1 und X sind H, G ist $-CO_2-$, und R^4 ist C_1 - C_4 -Alkyl.

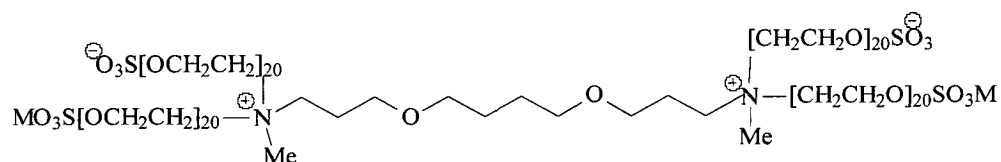
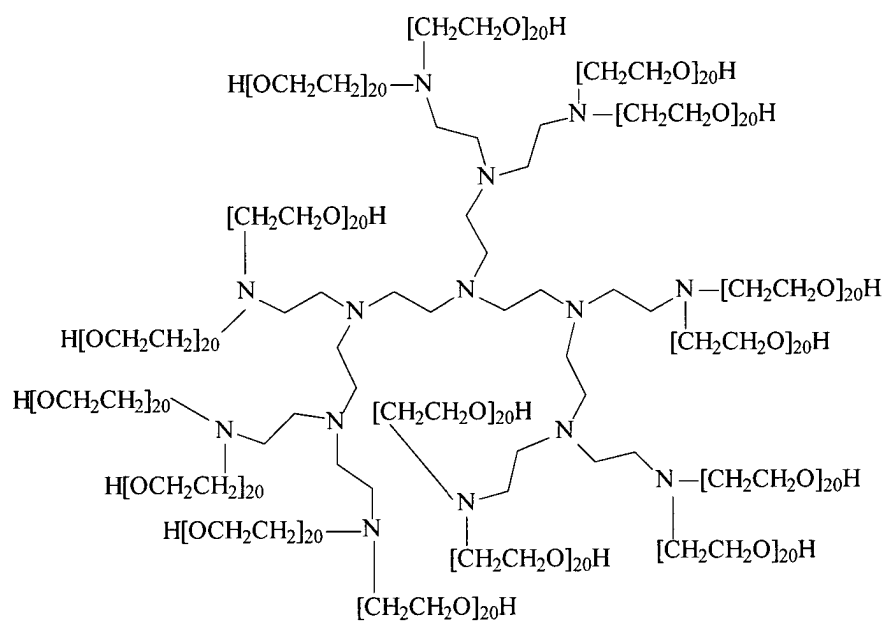
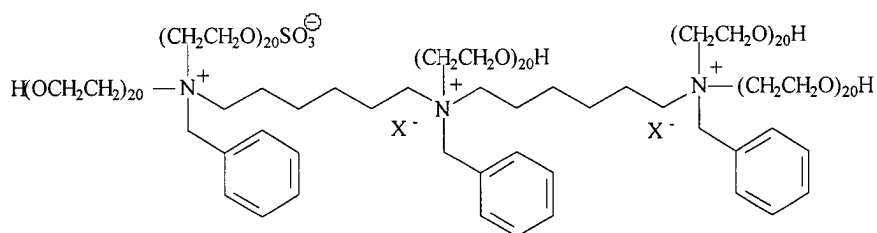
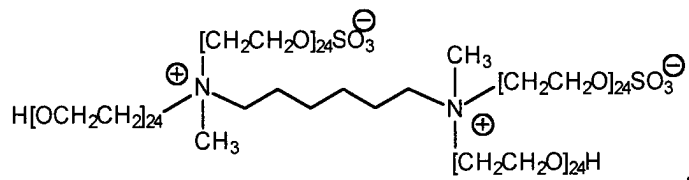
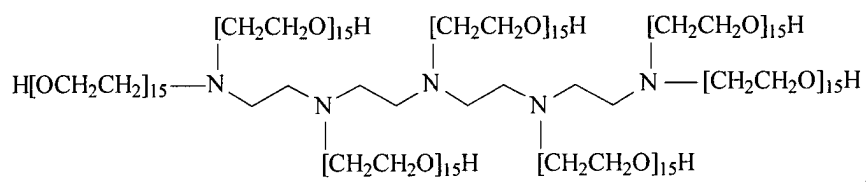
[0021] Geeignete anionische Polymere, die solche ersten und zweiten Einheiten umfassen, haben in der Regel Molekulargewicht-Gewichtsmittel von etwa $3,3E-21$ g (2000 Da) bis etwa $1,7E-18$ g (100.000 Da). Beispiele für solche Polymere schließen die IMS-Polymer-Reihe ein, die von Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, Japan, erhältlich ist.

[0022] Andere geeignete anionische Polymere schließen Pfpofcopolymere ein, welche die zuvor hierin beschriebenen ersten Einheiten umfassen und in der Regel Molekulargewicht-Gewichtsmittel von etwa $1,7E-21$ g (1000 Da) bis etwa $8,3E-20$ g (50.000 Da) aufweisen. In solchen Polymeren werden die oben genannten ersten Einheiten auf ein C_1 - C_4 -Kohlenstoffpolyalkylenoxid gepfropft. Beispiele solcher Polymere schließen die PLS-Reihe von Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, Japan, ein.

[0023] Andere geeignete anionische Polymere schließen Sokalan® ES 8305, Sokalan® HP 25 und Densotan® A ein, die alle von der BASF Corporation, New Jersey, USA, erhältlich sind.

Modifizierte Polyamine

[0024] Das Polymersystem der Anmelder benötigt ein modifiziertes Polyaminpolymer oder eine Mischung aus Polyaminpolymeren, die ausgewählt sind aus



und Mischungen davon.

[0025] Geeignete modifizierte Polyamine, wie hierin offenbart, können gemäß den in den Beispielen der Anmelder offenbarten Prozessen und Verfahren hergestellt werden.

Reinigungszusammensetzungen

[0026] Die Reinigungszusammensetzungen der Anmelder schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein,

Flüssigkeiten, Feststoffe einschließlich von Pulvern und Granulaten, Pasten und Gele ein. Solche Reinigungszusammensetzungen umfassen in der Regel zu etwa 0,01% bis etwa 50% das Polymersystem der Anmelder. In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder umfassen solche Reinigungszusammensetzungen zu etwa 0,1% bis etwa 25% das Polymersystem der Anmelder. In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder umfassen solche Reinigungszusammensetzungen zu etwa 0,1% bis etwa 5% das Polymersystem der Anmelder. In einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder umfassen solche Reinigungszusammensetzungen zu etwa 0,1% bis etwa 3% das Polymersystem der Anmelder.

[0027] Die Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können vorteilhaft beispielsweise für Wäscheanwendungen, für die Reinigung harter Oberflächen, für Maschinen-Geschirrspülanwendungen sowie für kosmetische Anwendungen, wie Zahnprothesen, Zähne, Haare und Haut, eingesetzt werden.

[0028] Ausführungsformen können eine Pille, eine Tablette, eine Gelkapsel oder eine andere Einzeldosierungseinheit, wie vordosierte Pulver oder Flüssigkeiten, umfassen. Ein Füll- oder Trägermaterial kann enthalten sein, um das Volumen solcher Ausführungsformen zu erhöhen. Geeignete Füll- oder Trägermaterialien schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, verschiedene Salze von Sulfat, Carbonat und Silicat, ebenso wie Talkum, Ton und dergleichen ein. Füllmittel oder Trägermaterialien für flüssige Zusammensetzungen können Wasser oder niedermolekulare primäre und sekundäre Alkohole, einschließlich Polyolen und Diolen, sein. Beispiele für solche Alkohole schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol ein. Einwertige Alkohole können ebenfalls eingesetzt werden. Die Zusammensetzungen können von ungefähr 5% bis ungefähr 90% solche Materialien enthalten. Saure Füllmittel können verwendet werden, um den pH-Wert zu senken.

[0029] Die Reinigungszusammensetzungen hierin können so formuliert sein, dass das Waschwasser während des Gebrauchs für wässrige Reinigungsvorgänge einen pH zwischen etwa 6,5 und etwa 11 oder in einem anderen Aspekt der Erfindung der Anmelder einen pH zwischen etwa 7,5 und etwa 10,5 aufweist. Flüssige Geschirrspülproduktformulierungen weisen in der Regel einen pH zwischen etwa 6,8 und etwa 9,0 auf. Wäschewaschprodukte weisen normalerweise einen pH von 9–11 auf. Verfahren zum Regulieren des pH-Werts bei empfohlenen Gebrauchskonzentrationen schließen die Verwendung von Puffer, Basen, Säuren usw. ein und sind Fachleuten gut bekannt.

Zusatzstoffe

[0030] Obwohl sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich sind, sind die in der nachstehenden, nicht einschränkenden Liste aufgeführten Hilfsstoffe zur Verwendung in den vorliegenden Bleichmittelzusammensetzungen geeignet und können nach Wunsch in bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung aufgenommen werden, zum Beispiel zur Unterstützung oder Verstärkung der Reinigungsleistung, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats oder zur Modifizierung des Aussehens der Reinigungszusammensetzung, wie im Fall von Duftstoffen, Färbemitteln, Farbstoffen oder Ähnlichem. Die genaue Art dieser zusätzlichen Bestandteile und der Grad ihrer Einbeziehung hängen von der physikalischen Form der Zusammensetzung und der Art des Reinigungsvorgangs, für den sie verwendet werden sollen, ab. Geeignete Hilfsmaterialien schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Tenside, Gerüststoffe bzw. Builder, Komplexbildner, Farbübertragungshemmer, Dispergiermittel, Enzyme und Enzymstabilisatoren, katalytische Metallkomplexe, polymere Dispergierungsmittel, Lehmschmutzentfernungs-/Antiwiederanlagerungsmittel, Aufheller, Schaumunterdrücker, Farbstoffe, Duftstoffe, Strukturelastifizierungsmittel, Weichmacher, Träger, Hydrotropika, organische Katalysatoren, Verarbeitungshilfsmittel und/oder Pigmente ein. Zusätzlich zu der nachstehenden Offenbarung finden sich geeignete Beispiele für solche Hilfsmittel und deren Anwendungskonzentrationen in den US-Patenten Nr. 5,576,282, 6,306,812 B1 und 6,326,348 B1, die durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind.

[0031] Tenside – die Reinigungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können ein Tensid oder ein Tensidsystem umfassen, das Tenside umfasst, die ausgewählt sind aus nichtionischen und/oder anionischen und/oder kationischen Tensiden und/oder ampholytischen und/oder zwitterionischen und/oder semipolaren nichtionischen Tensiden oder deren Mischungen. Nicht einschränkende Beispiele für anionische Tenside schließen mittelkettig verzweigte Alkylsulfate, modifizierte lineare Benzolsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, lineare und verzweigt-kettige Alkylsulfate, lineare und verzweigt-kettige Alkylalkoxysulfate und Fettsäurecarboxylate ein. Nicht einschränkende Beispiele für nichtionische Tenside schließen Alkylethoxylate, Alkylphenolethoxylate und Alkylglycoside ein. Andere geeignete Tenside schließen Aminoxide, quartäre Ammoniumtenside und Amidoamine ein.

[0032] Die flüssigen Wäschewaschmittelausführungsformen der Anmelder können Tensidsysteme mit einem

Hydrophilieindex (HI) von mindestens 6,5 verwenden. Für eine einzelne Tensidkomponente ist HI wie folgt definiert: $HI = 0,2 \cdot (MG \text{ hydrophil}) / (MG \text{ hydrophil} + MG \text{ hydrophob})$, worin: MG das Molekulargewicht des hydrophilen oder hydrophoben Teils des Tensids ist. Für ionische Tenside wird als hydrophil der hydrophile Teil des Tensidmoleküls ohne das Gegenion betrachtet.

[0033] Der Hydrophilieindex einer Tensidzusammensetzung ist der gewichtete Durchschnitt der Hydrophilieindizes der einzelnen Tensidkomponenten.

[0034] Ein Tensid oder Tensidystem ist in der Regel in einem Anteil von etwa 0,1%, vorzugsweise etwa 1%, stärker bevorzugt etwa 5%, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen, bis etwa 99,9%, vorzugsweise etwa 80%, stärker bevorzugt etwa 35%, am stärksten bevorzugt etwa 30%, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen, vorhanden.

[0035] Builder – Die Bleichmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen vorzugsweise einen oder mehrere Reinigungsmittelbuilder oder eines oder mehrere Buildersysteme. Wenn vorhanden, umfassen die Zusammensetzungen in der Regel mindestens ungefähr 1 Gew.-% Builder, vorzugsweise von ungefähr 5 Gew.-%, mehr bevorzugt von ungefähr 10 Gew.-%, bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise bis ungefähr 50 Gew.-%, mehr bevorzugt bis ungefähr 30 Gew.-% Reinigungsmittelbuilder.

[0036] Zu Builder gehören, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten, Alkalimetallsilicate, Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate, Alumosilicatbuilder, Polycarboxylatverbindungen, Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybersteinsäure, die verschiedenen Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Nitriloessigsäure, ebenso wie Polycarboxylate, wie Mellitsäure, Bernsteinsäure, Oxydibersteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybersteinsäure und lösbare Salze davon.

[0037] Komplexbildner – Die Reinigungszusammensetzungen hierin können optional auch einen oder mehrere Kupfer-, Eisen- und/oder Mangan-Komplexbildner enthalten.

[0038] Falls verwendet, machen Komplexbildner im Allgemeinen von etwa 0,1 Gew.-% der Reinigungszusammensetzungen hierin bis zu etwa 15 Gew.-%, stärker bevorzugt 3,0 Gew.-% der Reinigungszusammensetzungen hierin aus.

[0039] Farbübertragungshemmer – Die Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch einen oder mehrere Farbübertragungshemmer einschließen. Geeignete polymere Farbübertragungshemmer umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Polyvinylpyrrolidonpolymere, Polyamin-N-oxidpolymere, Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Polyvinylloxazolidone und Polyvinylimidazole oder Mischungen davon.

[0040] Wenn in den Reinigungszusammensetzungen hierin vorhanden, sind die Farbübertragungshemmer in Anteilen von etwa 0,0001%, stärker bevorzugt etwa 0,01%, am stärksten bevorzugt etwa 0,05%, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen, bis etwa 10%, stärker bevorzugt etwa 2%, am stärksten bevorzugt etwa 1%, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen, vorhanden.

[0041] Enzyme – Die Reinigungszusammensetzungen können eines oder mehrere reinigungsaktive Enzyme umfassen, die Reinigungsleistungs- und/oder Textilpflegevorteile bieten Beispiele für geeignete Enzyme schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Hemicellulasen, Peroxidasen, Proteasen, wie „Protease B“, die in EP 0 251 446 beschrieben ist, Cellulasen, Xylanasen, Lipasen, Phospholipasen, Esterasen, Cutinasen, Pectinasen, Keratanasen, Reductasen, Oxidasen, Phenoloxidasen, Lipoxygenasen, Ligninasen, Pullulasen, Tarnrasen, Pentosanasen, Malanasen, β -Glucanasen, Arabinosidasen, Hyaluronidase, Chondroitinase, Laccase und Amylasen, wie Natalase, die in WO 95/26397 und WO 96/23873 beschrieben ist, ein. Natalase und Protease B sind besonders nützlich in flüssigen Reinigungszusammensetzungen. Eine bevorzugte Kombination ist eine Reinigungszusammensetzung mit einem Cocktail aus herkömmlich verwendbaren Enzymen, wie Protease, Lipase, Cutinase und/oder Cellulase in Verbindung mit Amylase.

[0042] Enzymstabilisatoren – Enzyme zum Gebrauch in Reinigungsmitteln können durch verschiedene Verfahren stabilisiert werden. Die hierin verwendeten Enzyme können durch das Vorhandensein von wasserlöslichen Quellen für Calcium- und/oder Magnesiumionen in den fertigen Zusammensetzungen, die den Enzymen

diese Ionen bereitstellen, stabilisiert werden.

[0043] Katalytische Metallkomplexe – Die Reinigungszusammensetzungen der Anmelder können katalytische Metallkomplexe enthalten. Eine Art von metallhaltigem Bleichmittelkatalysator ist ein Katalysatorsystem, das ein Übergangsmetallkation mit definierter Bleichkatalysatoraktivität enthält, wie Kupfer-, Eisen-, Titan-, Ruthenium-, Wolfram-, Molybdän- oder Mangankationen, ein Hilfsmetallkation mit wenig oder keiner Bleichkatalysatoraktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen, und ein Sequestriermittel mit definierten Stabilitätskonstanten für die katalytischen und Hilfsmetallkationen, insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und wasserlösliche Salze davon. Solche Katalysatoren sind in US-Patent Nr. 4,430,243, Bragg, erteilt am 2. Februar 1982, offenbart.

[0044] Falls gewünscht, können die Zusammensetzungen hierin mittels einer Manganverbindung katalysiert werden. Solche Verbindungen und Anwendungskonzentrationen sind in der Technik bekannt und schließen beispielsweise die auf Mangan basierenden Katalysatoren ein, die in US 5,576,282, Miracle et al., offenbart sind. Bevorzugte Beispiele für diese Katalysatoren schließen $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-Triazacyclononan})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})-(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ und deren Mischungen ein.

[0045] Cobalt-Bleichkatalysatoren, die hierin geeignet sind, sind bekannt und sind beispielsweise in US 5,597,936, Perkins et al., erteilt am 28. Januar 1997; US 5,595,967, Miracle et al., 21. Januar 1997, beschrieben. Der am meisten bevorzugte, hierin geeignete Cobaltkatalysator sind Cobaltpentaaminacetatsalze mit der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{T}_y$, worin „OAc“ für eine Acetateinheit steht und „T_y“ ein Anion ist, und besonders Cobaltpentaaminacetatchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$; sowie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (hierin „PAC“). Solche Cobaltkatalysatoren können anhand bekannter Verfahren leicht hergestellt werden, wie beispielsweise in US 5,597,936 und US 5,595,967 gelehrt.

[0046] Zusammensetzungen hierin können geeigneterweise auch einen Übergangsmetallkomplex eines makropolycyclischen starren Liganden – als „MRL“ abgekürzt – enthalten. Zweckmäßigerweise, aber nicht beschränkenderweise, können die Zusammensetzungen und Reinigungsprozesse hierin so angepasst werden, dass sie die aktive MRL-Spezies in dem wässrigen Waschmedium in einer Größenordnung von mindestens einem Teil pro hundert Millionen liefern, und vorzugsweise liefern sie etwa 0,005 ppm bis etwa 25 ppm, stärker bevorzugt etwa 0,05 ppm bis etwa 10 ppm und am stärksten bevorzugt etwa 0,1 ppm bis etwa 5 ppm des MRL in der Waschflotte.

[0047] Geeignete Metalle in den MRL schließen Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) und Ru(IV) ein. Bevorzugte Übergangsmetalle in dem vorliegenden Übergangsmetall-Bleichmittelkatalysator schließen Mangan, Eisen und Chrom ein.

[0048] Geeignete MRL hierin umfassen:

- (a) mindestens einen makrocyclischen Hauptring, umfassend vier oder mehr Heteroatome; und
- (b) eine kovalent verbundene Nichtmetall-Überstruktur, die in der Lage ist, die Starrheit des Makrocyclus zu erhöhen, vorzugsweise ausgewählt aus
 - (i) einer Verbrückungs-Überstruktur, wie einer Bindungseinheit;
 - (ii) einer Querverbrückungs-Überstruktur, wie einer Querverbrückungs-Bindungseinheit; und
 - (iii) Kombinationen davon.

[0049] Bevorzugte MRL hierin sind eine spezielle Art von ultrastarrem Liganden, der querverbrückt ist. Eine „Querverbrückung“ ist nicht einschränkend in der nachstehenden **Fig. 1** dargestellt. **Fig. 1** stellt ein querverbrücktes, substituiertes (sämtliche Stickstoffatome tertiär) Derivat von Cyclam dar. Die Querverbrückung ist eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Einheit, die N¹ und N⁸ miteinander verbrückt.

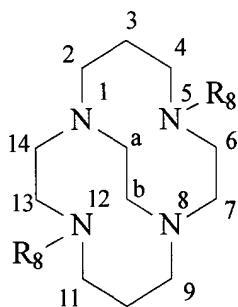


Fig. 1

[0050] Wenn jedes R_8 Ethyl ist, heißt dieser Ligand 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan.

[0051] Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren von MRL, die sich für die Verwendung in den Reinigungszusammensetzungen der Anmelder eignen, werden nicht einschränkend von einem der Folgenden dargestellt:

Dichlor-5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan-Mangan(II)

Diaquo-5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan-Mangan(II) Hexafluorophosphat

Aquo-hydroxy-5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan-Mangan(III) Hexafluorophosphat

Diaquo-5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan-Mangan(II) Tetrafluorborat

Dichlor-5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan-Mangan(III) Hexafluorophosphat

Mangan(II)-dichlor-5,12-di-n-butyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan

Mangan(II)-dichlor-5,12-dibenzyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan

Mangan(II)-dichlor-5-n-butyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan

Mangan(II)-dichlor-5-n-octyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan

Mangan(II)-dichlor-5-n-butyl-12-methyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan.

[0052] Geeignete Übergangsmetall-MRL lassen sich ohne weiteres mithilfe bekannter Verfahren herstellen, wie beispielsweise in WO 00/332601 und US-Patent Nr. 6,225,464 gelehrt.

Organischer Katalysator

[0053] Die Reinigungszusammensetzungen der Anmelder können eine katalytisch wirksame Menge an organischem Katalysator enthalten. Zweckmäßigerweise, aber nicht beschränkenderweise, können die Zusammensetzungen und Reinigungsprozesse hierin so angepasst werden, dass sie organischen Katalysator in dem Waschmedium in der Größenordnung von mindestens 0,001 ppm liefern, und liefern vorzugsweise etwa 0,001 ppm bis etwa 500 ppm, stärker bevorzugt etwa 0,005 ppm bis etwa 150 ppm und am stärksten bevorzugt etwa 0,05 ppm bis etwa 50 ppm an organischem Katalysator in der Wachflotte. Um diese Konzentrationen in der Waschflotte zu erhalten, umfassen typische Zusammensetzungen hierin etwa 0,0002% bis etwa 5%, stärker bevorzugt etwa 0,001% bis etwa 1,5% organischen Katalysator, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzung.

[0054] Zusätzlich zu organischen Katalysatoren können Reinigungszusammensetzungen eine aktivierte Persauerstoffquelle umfassen. Geeignete Molverhältnisse von organischem Katalysator zu aktivierter Persauerstoffquelle schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, etwa 1:1 bis etwa 1:1000 ein. Zu geeigneten aktivierten Persauerstoffquellen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, vorgebildete Persäuren, eine Wasserstoffperoxidquelle in Kombination mit einem Bleichaktivator oder eine Mischung davon. Geeignete vorgebildete Persäuren schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Verbindungen ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Percarbonsäuren und -salzen, Perkohlensäuren und -salzen, Perimidsäuren und -salzen, Peroxomonoschwefelsäuren und -salzen und deren Mischungen. Geeignete Quellen für Wasserstoffperoxid schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Verbindungen ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Perboratverbindungen, Percarbonatverbindungen, Perphosphatverbindungen und deren Mischungen.

[0055] Geeignete Bleichaktivatoren schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Tetraacetylenylendi-amin (TAED), Benzoylcaprolactam (BzCL), 4-Nitrobenzoylcaprolactam, 3-Chlorbenzoylcaprolactam, Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoyloxybenzolsulfonat (C_{10} -OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzolsulfonat (C_8 -OBS), perhydrolysierbare Ester, perhydrolysierbare Imide und deren Mischungen ein.

[0056] Wenn vorhanden, liegen Wasserstoffperoxidquellen in der Regel in Anteilen von etwa 1%, vorzugsweise etwa 5% bis etwa 30%, vorzugsweise etwa 20%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, vor. Falls vorhanden, machen Persäuren oder Bleichaktivatoren in der Regel etwa 0,1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Bleichmittelzusammensetzung, aus.

[0057] Zusätzlich zu der obigen Offenbarung sind geeignete Arten und Anteile von aktivierten Persauerstoffquellen in den US-Patenten Nr. 5,576,282, 6,306,812 B1 und 6,326,348 B1 zu finden, die durch Bezugnahme aufgenommen sind.

Verfahren zur Herstellung und Verwendung der Reinigungszusammensetzung der Anmelder

[0058] Die Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in jede geeignete Form formuliert werden und anhand jedes Verfahrens hergestellt werden, das vom Formulierer gewählt wird, wofür nicht einschränkende Beispiele in US 5,879,584, Bianchetti et al., erteilt am 9. März 1999; US 5,691,297, Nasano et al., erteilt am 11. November 1997; US 5,574,005, Welch et al., erteilt am 12. November 1996; US 5,569,645, Dinniwell et al., erteilt am 29. Oktober 1996; US 5,565,422, Del Greco et al., erteilt am 15. Oktober 1996; US 5,516,448, Capeci et al., erteilt am 14. Mai 1996; US 5,489,392, Capeci et al., erteilt am 6. Februar 1996; US 5,486,303 Capeci et al., erteilt am 23. Januar 1996, beschrieben sind, die alle durch Bezugnahme hierin aufgenommen sind.

Anwendungsverfahren

[0059] Die vorliegende Erfindung schließt ein Verfahren zum Reinigen einer Stelle, inter alia einer textilen Oberfläche, ein. Solch ein Verfahren schließt die Schritte des Inkontaktbringens einer Ausführungsform der Reinigungszusammensetzung der Anmelder, in unverdünnter Form oder in einer Waschflotte verdünnt, mit mindestens einem Teil einer Oberfläche oder eines textilen Stoffes, dann das Abspülen dieser Oberfläche oder dieses Stoffes ein. Vorzugsweise wird die Oberfläche oder der Stoff vor dem oben genannten Spülschritt einem Waschschrift unterzogen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung schließt Waschen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Schrubben und mechanisches Bewegen ein. Wie der Fachmann versteht, eignen sich die Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ideal für die Verwendung in Wäscheanwendungen. Somit schließt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Waschen eines textilen Stoffes ein. Das Verfahren umfasst die Schritte des Inkontaktbringens eines Stoffes, der gewaschen werden soll, mit der Reinigungswaschlösung, die zumindest eine Ausführungsform der Reinigungszusammensetzung, des Reinigungszusatzstoffs der Anmelder oder eine Mischung von diesen enthält. Der Stoff kann fast jeden textilen Stoff umfassen, der gewaschen werden kann. Die Lösung weist in der Regel einen pH von etwa 8 bis etwa 10 auf. Die Zusammensetzungen werden in der Regel in Konzentrationen von etwa 500 ppm bis etwa 10.000 ppm in Lösung verwendet. Die Wassertemperaturen liegen in der Regel im Bereich von etwa 5°C bis etwa 60°C. Das Verhältnis von Wasser zu textilem Stoff liegt in der Regel bei etwa 1:1 bis etwa 30:1.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von ethoxyliertem modifiziertem Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht der Hauptkette von 9,9E-22 g (600 Da) und einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 20

[0060] Die Ethoxylierung wird in einem gerührten, 7,6 l (2 Gallonen) fassenden Edelstahlautoklaven, der für Temperaturmessung und -steuerung, Druckmessung, Vakuum und Inertgasspülung, Probennahme und für die Einführung von Ethylenoxid als Flüssigkeit ausgerüstet ist, durchgeführt. Ein netto ~9,1 kg (20 lb.) fassender Ethylenoxidzylinder (ARC) wurde so eingerichtet, dass er Ethylenoxid als Flüssigkeit über eine Pumpe an den Autoklaven abgab, wobei der Zylinder auf einer Waage positioniert war, so dass sich die Gewichtsveränderung des Zylinders verfolgen ließ.

[0061] Eine 250-g-Portion Polyethylenimin (PEI) (Nippon Shokubai, mit einem aufgelisteten durchschnittlichen Molekulargewicht von 600, was etwa 0,417 Mol Polymer und 6,25 Mol Stickstofffunktionen entspricht) wird in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird dann verschlossen und von Luft geleert (durch Anlegen eines Vakuums auf minus 94,8 kPa (28" Hg), gefolgt von Druckerhöhung mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) und anschließendes Entlasten auf Atmosphärendruck). Der Autoklaveneinhalt wird unter Anlegen von Vakuum auf 130°C erwärmt. Nach etwa einer Stunde wird der Autoklav mit Stickstoff auf etwa 1,72 MPa (250 psia) be-

lastet, während der Autoklav auf etwa 105°C gekühlt wird. Dann wird allmählich im Zeitverlauf Ethylenoxid in den Autoklaven gegeben, während der Autoklavendruck, die Autoklaventemperatur und die Ethylenoxid-Fließgeschwindigkeit streng überwacht werden. Die Ethylenoxidpumpe wird abgestellt, und es wird gekühlt, um jeglichen Temperaturanstieg zu begrenzen, der aus irgendeiner Reaktionsexothermie resultiert. Die Temperatur wird zwischen 100 und 110°C gehalten, während der Gesamtdruck schrittweise im Verlauf der Reaktion ansteigen gelassen wird. Nachdem insgesamt 275 Gramm Ethylenoxid in den Autoklaven gegeben wurden (ungefähr entsprechend einem Mol Ethylenoxid pro PEI-Stickstofffunktion), wird die Temperatur auf 110°C erhöht und der Autoklav eine weitere Stunde rühren gelassen. An diesem Punkt wird Vakuum angelegt, um jegliches nicht umgesetztes Ethylenoxid zu entfernen.

[0062] Dann wird kontinuierlich ein Unterdruck angelegt, während der Autoklav auf etwa 50°C gekühlt wird, während 135 g einer 25%-igen Lösung von Natriummethoxid in Methanol (0,625 Mol, um eine 10%-ige Katalysatorbeladung auf der Basis von PEI-Stickstofffunktionen zu erreichen) eingeführt wird. Die Methoxidlösung wird unter Vakuum in den Autoklaven gesaugt, und dann wird der Sollwert des Autoklaventemperaturreglers auf 130°C eingestellt. Es wird ein Gerät zur Überwachung der Leistungsaufnahme des Rührwerks verwendet. Die Rührwerkleistung wird zusammen mit der Temperatur und dem Druck überwacht. Rührwerkleistungs- und Temperaturwerte nehmen allmählich zu, wenn Methanol von dem Autoklaven entfernt wird, und die Viskosität der Mischung nimmt zu und stabilisiert sich in etwa einer Stunde, wodurch gezeigt wird, dass das meiste Methanol entfernt wurde. Die Mischung wird dann noch 30 Minuten unter Vakuum weiter erwärmt und bewegt.

[0063] Vakuum wird abgenommen, und der Autoklav wird auf 105°C gekühlt, während er mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) belastet und dann auf Umgebungsdruck entlastet wird. Der Autoklav wird mit Stickstoff auf 1,38 MPa (200 psia) belastet. Ethylenoxid wird wieder schrittweise wie zuvor dem Autoklaven hinzugefügt, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des Ethylenoxids genau beobachtet werden, während die Temperatur zwischen 100 und 110°C gehalten wird und jegliche Temperaturanstiege aufgrund exothermer Reaktion begrenzt werden. Nachdem die Zugabe von etwa 5225 g Ethylenoxid (was insgesamt 20 Mol Ethylenoxid pro Mol PEI-Stickstofffunktion ergibt) über mehrere Stunden erreicht wurde, wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und die Mischung wird eine weitere Stunde gerührt.

[0064] Die Reaktionsmischung wird dann in mit Stickstoff gereinigten Behältern gesammelt und schließlich in einen 22-l-Dreihalsrundkolben umgefüllt, der mit einer Heiz- und Rührvorrichtung ausgestattet ist. Der stark alkalische Katalysator wird durch Zugabe von 60 g Methansulfonsäure (0,625 Mol) neutralisiert. Die Reaktionsmischung wird dann desodoriert, indem etwa 2800 l (100 Kubikfuß) Inertgas (Argon oder Stickstoff) durch eine Gasverteilerfritte und durch die Reaktionsmischung geleitet werden, während die Mischung bewegt und auf 130°C erwärmt wird.

[0065] Das endgültige Reaktionsprodukt wird leicht abgekühlt und in mit Stickstoff gereinigten Glasbehältern gesammelt.

[0066] In anderen Herstellungen wird die Neutralisierung und Desodorierung im Reaktor erreicht, bevor das Produkt abgelassen wird.

Beispiel 2

Herstellung von ethoxyliertem, quaternisiertem 4,9-Dioxa-1,12-dodecandiamin, quaternisiert auf etwa 90% und sulfatiert auf etwa 90% und ethoxyliert auf einen durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 20 Ethoxyeinheiten pro NH-Einheit.

[0067] 1. Ethoxylierung von 4,9-Dioxa-1,12-dodecandiamin auf durchschnittlich 20 Ethoxylierungen pro Hauptketten-NH-Einheit: Die Ethoxylierung wird in einem gerührten, 7,6 l (2 Gallonen) fassenden Edelstahlautoklaven, der für Temperaturmessung und -steuerung, Druckmessung, Vakuum und Inertgasspülung, Probenahme und für die Einführung von Ethylenoxid als Flüssigkeit ausgerüstet ist, durchgeführt. Ein netto ~9,1 kg (20 lb) fassender Ethylenoxidzylinder wird so eingestellt, dass er Ethylenoxid als Flüssigkeit durch eine Pumpe an den Autoklaven liefert, wobei der Zylinder auf eine Waage gestellt wird, so dass die Gewichtsänderung des Zylinders überwacht werden kann. Eine 200-g-Portion von 4,9-Dioxa-1,12-dodecandiamin („DODD“, MG 204,32, 97%, 0,95 Mol, 1,9 Mol N, 3,8 Mol ethoxylierbare NH) wird dem Autoklaven zugegeben. Der Autoklav wird dann verschlossen und von Luft geleert (durch Anlegen eines Vakuums auf minus 94,8 kPa (28" Hg), gefolgt von Druckerhöhung mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) und anschließendes Entlüften auf Atmosphärendruck). Der Autoklaveneinhalt wird unter Anlegen von Vakuum auf 80°C erwärmt. Nach etwa einer Stunde wird der Autoklav mit Stickstoff auf etwa 1,72 MPa (250 psia) belastet, während der Autoklav auf etwa 105°C

gekühlt wird. Dann wird allmählich im Zeitverlauf Ethylenoxid in den Autoklaven gegeben, während der Autoklavendruck, die Autoklaventemperatur und die Ethylenoxid-Fließgeschwindigkeit streng überwacht werden. Die Ethylenoxidpumpe wird abgestellt, und es wird gekühlt, um jeglichen Temperaturanstieg zu begrenzen, der aus irgendeiner Reaktionsexothermie resultiert. Die Temperatur wird zwischen 100 und 110°C gehalten, während der Gesamtdruck schrittweise im Verlauf der Reaktion ansteigen gelassen wird. Nachdem insgesamt 167 Gramm Ethylenoxid (3,8 Mol) in den Autoklaven geladen wurden, wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und man lässt den Autoklaven weitere zwei Stunden ruhen. An diesem Punkt wird Vakuum angelegt, um jegliches nicht umgesetztes Ethylenoxid zu entfernen.

[0068] Vakuum wird ständig angelegt, während der Autoklav auf etwa 50°C gekühlt wird, während 41 g einer 25%-igen Natriummethoxidlösung in Methanol (0,19 Mol, um eine 10%-ige Katalysatorbeladung auf der Grundlage von DODD-Stickstofffunktionen zu erhalten) eingeführt werden. Das Methanol aus der Methoxidlösung wird unter Vakuum aus dem Autoklaven entfernt, und dann wird der Sollwert des Autoklaventemperaturreglers auf 100°C erhöht. Es wird ein Gerät zur Überwachung der Leistungsaufnahme des Rührwerks verwendet. Die Rührwerkleistung wird zusammen mit der Temperatur und dem Druck überwacht. Rührleistung und Temperaturwerte steigen allmählich an, während Methanol aus dem Autoklaven entfernt wird, und die Viskosität der Mischung steigt und stabilisiert sich in etwa 1,5 Stunden, was anzeigt, dass der größte Teil des Methanols entfernt wurde. Die Mischung wird dann noch 30 Minuten unter Vakuum weiter erwärmt und bewegt.

[0069] Das Vakuum wird abgenommen, und der Autoklav wird auf 105°C gekühlt, während er mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) belastet und dann auf Umgebungsdruck entlastet wird. Der Autoklav wird mit Stickstoff auf 1,38 MPa (200 psia) belastet. Ethylenoxid wird wieder schrittweise wie zuvor dem Autoklaven hinzugefügt, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des Ethylenoxids genau beobachtet werden, während die Temperatur zwischen 100 und 110°C gehalten wird und jegliche Temperaturanstiege aufgrund exothermer Reaktion begrenzt werden. Nach der Zugabe von 3177 g Ethylenoxid (72,2 Mol, was insgesamt 20 Mol Ethylenoxid pro Mol ethoxylierbare Stellen an DODD ergibt), wird die Temperatur auf 110°C erhöht und die Mischung weitere 2 Stunden gerührt.

[0070] Die Reaktionsmischung wird dann in einem 22-l-Dreihalsrundkolben, der mit Stickstoff gespült wird, gesammelt. Der stark alkalische Katalysator wird durch die langsame Zugabe von 18,2 g Methansulfonsäure (0,19 Mol) unter Erwärmung (100°C) und mechanischem Rühren neutralisiert. Die Reaktionsmischung wird dann von restlichem Ethylenoxid gereinigt und desodoriert, indem man ein Inertgas (Argon oder Stickstoff) durch eine Gasdispersionsfritte in die Mischung sprüht, während die Mischung 1 Stunde lang auf 120°C erwärmt wird. Das fertige Reaktionsprodukt wird leicht abgekühlt und zur Aufbewahrung in einen mit Stickstoff gespülten Glasbehälter überführt.

[0071] 2. Quaternisierung von 4,9-Dioxa-1,12-dodecandiamin, das auf durchschnittlich 20 Ethoxylierungen pro Hauptketten-NH-Einheit ethoxyliert wurde: In einen gewogenen 2000-ml-Dreihalsrundkolben, der mit einem Argoneinlass, einem Kühler, einem Zugabetrichter, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Argoausslass (der mit einem Druckmischer verbunden ist) ausgestattet ist, werden DODD EO20 (561,2 g, 0,295 Mol N, zu 98% aktiv, MG 3724) und Methylenchlorid (1000 g) unter Argon zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gekühlt, bis das Polymer sich aufgelöst hat. Die Mischung wird dann mit einem Eisbad auf 5°C abgekühlt. Dimethylsulfat (39,5 g, 0,31 Mol 99%, MG 126,13) wird langsam unter Verwendung eines Zugabetrichters über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Das Eisbad wird entfernt, und man lässt die Reaktion auf Raumtemperatur ansteigen. Nach 48 h ist die Reaktion vollständig.

[0072] 3. Sulfatierung von 4,9-Dioxa-1,12-dodecandiamin, das zu etwa 90% der Hauptketten-Stickstoffatome der Produktbeimischung quaternisiert wurde und das auf durchschnittlich 20 Ethoxylierungen pro Hauptketten-NH-Einheit ethoxyliert wurde: Unter Argon wird die Reaktionsmischung aus dem Quaternisierungsschritt unter Verwendung eines Eisbads (DODD EO20, 90+ Mol% quat, 0,59 Mol OH) auf 5°C abgekühlt. Chlorsulfonsäure (72 g, 0,61 Mol, 99%, MG 116,52) wird langsam unter Verwendung eines Zugabetrichters zugegeben. Man lässt die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 10°C steigen. Das Eisbad wird entfernt, und man lässt die Reaktion auf Raumtemperatur ansteigen. Nach 6 h ist die Reaktion vollständig. Die Reaktionsmischung wird erneut auf 5°C abgekühlt, und Natriummethoxid (264 g, 1,22 Mol, Aldrich, 25% in Methanol, MG 54,02) wird der schnell gerührten Mischung langsam zugegeben. Man lässt die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 10°C steigen. Die Reaktionsmischung wird in einen Einhalsrundkolben überführt. Gereinigtes Wasser (1300 ml) wird der Reaktionsmischung zugegeben, und das Methylenchlorid, Methanol und einiges Wasser wird auf einem Rotationsverdampfer bei 50°C abgezogen. Die klare, hellgelbe Lösung wird zur Aufbewahrung in eine Flasche überführt. Der pH des fertigen Produkts wird überprüft und mittels 1 N NaOH oder 1 N HCl nach Bedarf auf ~9 eingestellt. Endgewicht ~1753 g.

Herstellung von ethoxyliertem, quaternisiertem Bis(hexamethylen)triamin, quaternisiert zu etwa 90%, sulfatiert zu etwa 35% und ethoxyliert auf durchschnittlich 20 Ethoxyeinheiten pro NH-Einheit

[0073] 1. Ethoxylierung von Bis(hexamethylen)triamin: Die Ethoxylierung wird in einem gerührten, 7,6 l (2 Gallonen) fassenden Edelstahlautoklaven, der für Temperaturmessung und -steuerung, Druckmessung, Vakuum und Inertgasspülung, Probennahme und für die Einführung von Ethylenoxid als Flüssigkeit ausgerüstet ist, durchgeführt. Ein netto ~9,1 kg (20 lb) fassender Ethylenoxidzylinder wird so eingestellt, dass er Ethylenoxid als Flüssigkeit durch eine Pumpe an den Autoklaven liefert, wobei der Zylinder auf eine Waage gestellt wird, so dass die Gewichtsänderung des Zylinders überwacht werden kann.

[0074] Eine 200-g-Portion von Bis(hexamethylen)triamin (BHMT) (MG 215,39, hochrein, 0,93 Mol, 2,8 Mol N, 4,65 Mol ethoxylierbare (NH-)Stellen) wird in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wird dann verschlossen und von Luft geleert (durch Anlegen eines Vakuums auf minus 94,8 kPa (28" Hg), gefolgt von Druckerhöhung mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) und anschließendes Entlasten auf Atmosphärendruck). Der Autoklavenninhalt wird unter Anlegen von Vakuum auf 80°C erwärmt. Nach etwa einer Stunde wird der Autoklav mit Stickstoff auf etwa 1,72 MPa (250 psia) belastet, während der Autoklav auf etwa 105°C gekühlt wird. Dann wird allmählich im Zeitverlauf Ethylenoxid in den Autoklaven gegeben, während der Autoklavendruck, die Autoklaventemperatur und die Ethylenoxid-Fließgeschwindigkeit streng überwacht werden. Die Ethylenoxidpumpe wird ein- und ausgeschaltet, und eine Kühlung wird angelegt, um jeglichen Temperaturanstieg, der aus einem etwaigen Reaktionsexotherm resultiert, zu begrenzen. Die Temperatur wird zwischen 100 und 110°C gehalten, während der Gesamtdruck schrittweise im Verlauf der Reaktion ansteigen gelassen wird. Nachdem insgesamt 205 Gramm Ethylenoxid (4,65 Mol) in den Autoklaven geladen wurden, wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und der Autoklav wird weitere 2 Stunden rühren gelassen. An diesem Punkt wird Vakuum angelegt, um jegliches nicht umgesetztes Ethylenoxid zu entfernen.

[0075] Vakuum wird kontinuierlich angelegt, während der Autoklav auf etwa 50°C abgekühlt wird, während 60,5 g einer 25%-igen Lösung von Natriummethoxid in Methanol (0,28 Mol, um eine 10%-ige Katalysatorbelastung auf der Basis von BHMT-Stickstofffunktionen zu erreichen) eingeführt werden. Das Methanol aus der Methoxidlösung wird unter Vakuum aus dem Autoklaven entfernt, und dann wird der Sollwert des Autoklaventemperaturreglers auf 100°C erhöht. Es wird ein Gerät zur Überwachung der Leistungsaufnahme des Rührwerks verwendet. Die Rührwerkleistung wird zusammen mit der Temperatur und dem Druck überwacht. Rührleistung und Temperaturwerte steigen allmählich an, während Methanol aus dem Autoklaven entfernt wird, und die Viskosität der Mischung steigt und stabilisiert sich in etwa 1,5 Stunden, was anzeigt, dass der größte Teil des Methanols entfernt wurde. Die Mischung wird dann noch 30 Minuten unter Vakuum weiter erwärmt und bewegt.

[0076] Das Vakuum wird abgenommen, und der Autoklav wird auf 105°C gekühlt, während er mit Stickstoff auf 1,72 MPa (250 psia) belastet und dann auf Umgebungsdruck entlastet wird. Der Autoklav wird mit Stickstoff auf 1,38 MPa (200 psia) belastet. Ethylenoxid wird wieder schrittweise wie zuvor dem Autoklaven hinzugefügt, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des Ethylenoxids genau beobachtet werden, während die Temperatur zwischen 100 und 110°C gehalten wird und jegliche Temperaturanstiege aufgrund exothermer Reaktion begrenzt werden. Nach der Zugabe von 3887 g Ethylenoxid (88,4 Mol, was zu insgesamt 20 Mol Ethylenoxid pro Mol ethoxylierbare Stellen auf BHMT führt), wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und die Mischung wird weitere 2 Stunden gerührt.

[0077] Die Reaktionsmischung wird dann in einem 22-l-Dreihalsrundkolben, der mit Stickstoff gespült wird, gesammelt. Der stark alkalische Katalysator wird durch die langsame Zugabe von 27,2 g Methansulfonsäure (0,28 Mol) unter Erwärmen (100°C) und mechanischem Rühren neutralisiert. Die Reaktionsmischung wird dann von restlichem Ethylenoxid befreit und durch Sprühen eines Inertgases (Argon oder Stickstoff) in die Mischung durch eine Gasdispersionsfritte desodoriert, während die Mischung gerührt und 1 Stunde auf 120°C erwärmt wird. Das fertige Reaktionsprodukt wird leicht abgekühlt und zur Aufbewahrung in einen mit Stickstoff gespülten Glasbehälter gegossen.

[0078] 2. Quaternisierung von Bis(hexamethylen)triamin, das auf durchschnittlich 20 Ethoxylierungen pro Hauptketten-NH-Einheit ethoxyliert wurde: In einen gewogenen 500-ml-Dreihalsrundkolben, der mit einem Argoneinlass, einem Kühler, einem Zugabetrichter, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Argonausschlass (der mit einem Druckmischer verbunden ist) ausgestattet ist, werden BHMT EO20 (150 g, 0,032 Mol, 0,096 Mol N, 98% aktiv, MG 46159) und Methylenchlorid (300 g) unter Argon gegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gekühlt, bis das Polymer sich aufgelöst hat. Die Mischung wird dann mit einem Eisbad

auf 5°C abgekühlt. Dimethylsulfat (12,8 g, 0,1 Mol, 99%, MG 126,13) wird über einen Zeitraum von 5 Minuten unter Verwendung eines Zugabetrichters langsam zugegeben. Das Eisbad wird entfernt, und man lässt die Reaktion auf Raumtemperatur ansteigen. Nach 48 h ist die Reaktion vollständig.

[0079] 3. Sulfatierung von Bis(hexamethylen)triamin, das zu etwa 90% der Hauptketten-Stickstoffatome der Produktmischung quaternisiert wurde und das auf durchschnittlich 20 Ethoxylierungen pro Hauptketten-NH-Einheit ethoxyliert wurde: Unter Argon wird die Reaktionsmischung aus dem Quaternisierungsschritt unter Verwendung eines Eisbads (BHMT EO20, 90+ Mol% quat, 0,16 Mol OH) auf 5°C abgekühlt. Chlorsulfonsäure (7,53 g, 0,064 Mol, 99%, MG 116,52) wird unter Verwendung eines Zugabetrichters langsam zugegeben. Man lässt die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 10°C steigen. Das Eisbad wird entfernt, und man lässt die Reaktion auf Raumtemperatur ansteigen. Nach 6 h ist die Reaktion vollständig. Die Reaktion wird wiederum auf 5°C abgekühlt, und Natriummethoxid (28,1 g, 0,13 Mol, Aldrich, 25% in Methanol, MG 54,02) wird langsam zu der schnell gerührten Mischung gegeben. Man lässt die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 10°C steigen. Die Reaktionsmischung wird in einen Einhalsrundkolben überführt. Gereinigtes Wasser (500 ml) wird der Reaktionsmischung zugegeben, und das Methylenchlorid, Methanol und einiges Wasser wird auf einem Rotationsverdampfer bei 50°C abgezogen. Die klare, hellgelbe Lösung wird zur Aufbewahrung in eine Flasche überführt. Der pH des fertigen Produkts wird überprüft und mittels 1 N NaOH oder 1 N HCl nach Bedarf auf ~9 eingestellt. Endgewicht ~530 g.

Beispiel 4

Herstellung von ethoxyliertem, quaternisiertem Hexamethyldiamin, das zu etwa 90% quaternisiert wurde, zu etwa 45–50% sulfatiert wurde und auf durchschnittlich 24 Ethoxyeinheiten pro NH-Einheit ethoxyliert wurde

Schritt 1: Ethoxylierung

[0080] Hexamethyldiamin (HMDA) (MG 116,2, 8,25 Gramm, 0,071 Mol) wird in einen nominell trockenen Kolben gegeben und durch Rühren 0,5 Stunden lang bei 110–120°C unter Vakuum getrocknet (Druck unter 0,1 kPa (1 mmHg)). Das Vakuum wird durch Abziehen von Ethylenoxid (EO) von einer zuvor gespülten Falle, die mit einem Zufahrtank verbunden ist, aufgehoben. Sobald der Kolben mit EO gefüllt ist, wird ein Auslasshahn vorsichtig für eine Falle geöffnet, die mit einem Auslass-Druckmischer verbunden ist. Die Mischung wird 3 Stunden lang bei 115–125°C gerührt, ¹H-NMR-Analyse zeigt an, dass der Ethoxylierungsgrad 1 pro reaktiver Stelle ist. Die Reaktionsmischung wird dann gekühlt, während Argon durchgeleitet wird, und 0,30 Gramm (0,0075 Mol) 60%-iges Natriumhydrid in Mineralöl werden zugegeben. Die gerührte Reaktionsmischung wird mit Argon gespült, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört. Dann wird EO als Strom unter Atmosphärendruck bei 117–135°C mit mäßig schnellem Rühren durchgeleitet. Nach 20 Stunden waren 288 Gramm (6,538 Mol) EO zugegeben, was einen berechneten Ethoxylierungsgrad von insgesamt 24 pro reaktiver Stelle ergibt. Schließlich wird Methansulfonsäure (MG 96,1, 0,72 Gramm, 0,0075 Mol) zugegeben, um den basischen Katalysator zu neutralisieren.

Schritt 2: Quaternisierung

[0081] In einen 1-l-Dreihalsrundkolben, der mit einem Argoneinlass, einem Kühler, einem Zugabetrichter, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Argonauslass (der mit einem Druckmischer verbunden ist) ausgestattet ist, werden das ethoxylierte HMDA-Produkt von Schritt 1 (MG 4340, 130,2 Gramm, 0,03 Mol) und Methylenchlorid (250 Gramm) unter Argon zugegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis sich das Substrat aufgelöst hat. Die Mischung wird dann unter Verwendung eines Eisbads auf 5–10°C abgekühlt. Dimethylsulfat (MG 126,1, 7,57 Gramm, 0,06 Mol) wird aus einem Zugabetrichter mit einer solchen Rate eingetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 10°C nie übersteigt. Nachdem das gesamte Dimethylsulfat hinzugefügt worden ist, wird das Eisbad entfernt, und die Reaktion wird auf Raumtemperatur erhöht. Nach Mischen über Nacht (16 Stunden) ist die Reaktion fertig. Laut ¹H-NMR-Analyse sind 90+% der Aminstellen quaternisiert.

Schritt 3: Transsulfatierung

[0082] Zu der Vorrichtung von Schritt 2, die immer noch die Reaktionsmischung enthält, werden ein Wasserabscheider und ein Kühler hinzugefügt. Unter Argon wird die Reaktionsmischung von Schritt 2 60 Minuten lang auf 60°C erwärmt, um flüchtige Substanzen abzudestillieren. Genügend Schwefelsäure (konz.) wird zugegeben, um einen pH von etwa 2 zu erhalten (der pH wird durch Nehmen einer Aliquote von der Reaktion und Auflösen in einer 10%-igen Konzentration in Wasser gemessen). Vakuum wird an die Reaktion angelegt (Druck

auf 2,53 kPa (19 mmHg) reduziert) und 60 Minuten bei 80°C gerührt, während jegliche flüchtigen Flüssigkeiten gesammelt werden. Die Mischung wird dann mit 1 N NaOH auf einen pH von 8–9 neutralisiert. Laut ^1H NMR-Analyse bleiben 90+% der Aminstellen quaternisiert, und 45% der endständigen Hydroxylstellen der vier Ethoxylatketten sind sulfatiert.

Beispiel 5

Herstellung von ethoxyliertem Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht der Hauptkette von 3,1E-22 g (189 Da) und einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 20

[0083] Tetraethylenpentamin (TEPA) (MG 189, 61,44 g, 0,325 Mol) wird in einen nominell trockenen Kolben gegeben und durch Rühren 0,5 Stunden lang bei 110–120°C unter einem Vakuum getrocknet (Druck unter 0,1 kPa (1 mm)). Das Vakuum wird durch Ziehen von Ethylenoxid (EO) aus einer vorgespülten Falle, die mit einem Zufuhrtank verbunden ist, gelöst. Sobald der Kolben mit EO gefüllt ist, wird ein Auslasshahn vorsichtig für eine Falle geöffnet, die mit einem Auslass-Druckmischer verbunden ist. Nach 3 Stunden Rühren bei 107–115°C werden 99,56 g EO zugegeben, um einen berechneten Ethoxylierungsgrad von 0,995 zu ergeben. Die Reaktionsmischung wird gekühlt, während Argon durchgeleitet wird, und dann werden 2,289 g (0,057 Mol) 60%-iges Natriumhydrid in Mineralöl zugegeben. Durch die gerührte Reaktionsmischung wird Argon geleitet, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört. Dann wird EO der Reaktionsmischung unter Atmosphärendruck bei 109–118°C unter mäßig schnellem Rühren zugegeben. Nach 23 Stunden wurden insgesamt 1503 g (34,17 Mol) EO zugegeben, was einen berechneten Ethoxylierungsgrad von 15,0 ergab. Das erhaltene ethoxylierte TEPA ist ein gelbbrauner wachsartiger Feststoff.

Beispiel 7

Feste/granulöse Reinigungszusammensetzungen

Bestandteile	6	7	8	9	10	11
Natrium-C ₁₁ -C ₁₃ -alkylbenzolsulfonat	3,15	3,15	18,0	18,0	18,0	8,8
C ₁₄ -C ₁₅ -Natriumalkoholsulfat	4,11	4,11	--	--	--	0,43
Natrium-C ₁₄ -C ₁₅ -alkoholethoxylat(0,5)sulfat	--	--	0,8	0,8	--	--
verzweigtes C ₁₆ -Alkylsulfat ¹	9,6	9,6	--	--	--	1,0
C ₁₄ -C ₁₅ -Alkoholethoxylat(6,5)	--	--	0,5	0,5	1,4	3,52
Quartäres Amintensid ²	--	--	0,6	0,6	--	--
Bleichaktivator ³	5,28	5,28	--	--	0,75	--
Natriumtripolyphosphat	--	--	20,0	20,0	32,0	--
Zeolith A, Hydrat (0,1–10 µm GröÙe)	24,6	24,6	--	--	--	18,38
Natriumcarbonat	21,78	21,78	15,26	15,26	9,4	15,38
Poly(ethylenglycol), MG 4000 (50%)	0,41	0,41	--	--	--	--
CMC (Carboxymethylcellulose)	--	--	0,2	0,2	--	0,2
Natriumpolyacrylat (45%)	1,18	1,18	0,5	0,5	0,6	1,1
Schmutzlösemittel ⁴	--	--	--	--	--	0,10
Polymer a ⁵	0,5	--	--	0,5	0,6	1,0
Polymer b	--	--	0,5	--	--	--
Polymer c	--	0,5	--	--	--	--
Polymer d	0,5	--	0,5	--	--	--
Polymer e	--	0,5	--	--	0,5	--
Polymer f	--	--	--	0,5	--	0,5
Natriumsilicat (1:6-Verhältnis NaO/SiO ₂) (46%)	--	--	5,79	5,79	6,9	0,13
Natriumsulfat	--	--	--	--	10,0	25,0
Natriumperborat	1,0	1,0	--	--	3,63	--
DTPA ⁶	--	--	0,3	0,3	0,3	--
Citronensäure	--	--	--	--	--	--
Wasser, Zusatzstoffe und andere geringfügige Bestandteile	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

1. Gemäß US 6,060,443, Cripe et al.

2. Quartäres Amintensid R₂N(CH₃)(C₂H₄OH)₂X, wobei R₂ = C₁₂-C₁₄, X = Cl

3. Nonylester von Natrium-p-hydroxybenzolsulfonat.

4. Schmutzlösemittel gemäß US 5,415,807, Gosselink et al., erteilt am 16. Mai 1995.

5. Hydrophob modifiziertes Polyamin gemäß Beispiel 1.

6. DTPA = Diethylentriaminpentaessigsäure

7. Rest auf 100% kann beispielsweise geringfügige Substanzen, wie optische Aufheller, Duftstoff, Schmutzdispergiermittel, Komplexbildner, Farbübertragungshemmer, zusätzliches Wasser und Füllstoffe, einschließlich von CaCO₃, Talkum, Silicaten, ästhetischen Substanzen usw., einschließen. Andere Zusatzstoffe können verschiedene Enzyme, Bleichkatalysatoren, Duftstoffeinkapselungen und andere einschließen.

Polymer a	Polymer gemäß Beispiel 4
Polymer b	Polymer gemäß Beispiel 3
Polymer c	Polymer gemäß Beispiel 2
Polymer d	Acusol® 480N
Polymer e	Alcosperse® 725
Polymer f	Copolymer, das Polyethylenglycol (PEG), das mit Acrylsäure & Maleinsäure gepfropft ist, umfasst (beschrieben in US 5,952,432).

Beispiel 8

Fluide/flüssige Reinigungszusammensetzungen

Bestandteile	A	B	C	D	E	F
lineares C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	5,4	5,4	5,4	2,9	4,4	21,8
C ₁₂₋₁₅ -Alkoholethoxy _(1,1-2,5) sulfat	12,3	12,3	12,3	9,6	14,4	--
C ₁₂₋₁₅ -Alkoholethoxylat ₍₇₋₉₎	2,2	2,2	2,2	1,5	1,6	18,5
Cocodimethylaminoxid	0,7	0,7	0,7	--	1,6	1,7
Fettsäure	2,0	2,0	2,0	0,5	11,5	16,4
Citronensäure	4,0	4,0	4,0	1,6	2,5	1,5
DTPA	0,2	0,2	0,2	--	0,5	--
DTPMP	--	--	--	--	--	0,9
HEDP	--	--	--	--	--	--
Polymer a	--	0,3	--	0,1	0,6	--
Polymer b	--	0,6	--	0,2	--	--
Polymer c	--	--	--	--	--	1,6
Polymer d	0,9	--	0,9	--	--	--
Polymer e	0,9	--	--	--	--	--
Polymer f	--	--	--	0,3	--	--
Polymer g	--	--	--	--	0,6	--
Polymer h	--	--	0,9	--	--	--
Polymer i	--	0,9	--	--	--	--
Polymer j	--	--	--	--	--	--
Protease	0,9	0,9	0,9	0,3	1,0	1,0
Amylase	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Lipolase®	--	--	--	--	--	--
Borax	1,5	1,5	1,5	--	1,0	--
Calciumformiat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natriumhydroxid	3,6	3,6	3,6	1,8	3,0	--
Monoethanolamin	1,5	1,5	1,5	1,2	0,5	11,5
1,2-Propandiol	3,9	3,9	3,9	2,5	4,0	15,6
Glycerin	3,2	3,2	3,2	0,4	--	--
Ethanol	2,5	2,5	2,5	1,3	0,5	--
Natriumcumolsulfonat	--	--	--	--	--	--
Aufheller	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10	0,3
hydroxyliertes Rizinusöl (Strukturmittel)	--	--	--	--	--	--
Natriumsulfat	--	--	--	--	3,0	--
Wasser, Farbstoff und Duftstoff	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

Fluide/flüssige Reinigungszusammensetzungen Fortsetzung

Bestandteile	G	H	I	J	K	L
lineares C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	6,2	--	12,2	12,2	--	15,0
C ₁₂₋₁₅ -Alkoholethoxy _(1,1-2,5) sulfat	9,0	4,5	--	--	20,2	--
C ₁₂₋₁₅ -Alkoholethoxylat ₍₇₋₉₎	7,7	26,6	8,8	16,4	2,4	8,4
Cocodimethylaminoxid	--	--	1,5	1,5	1,2	1,4
Fettsäure	1,0	17,3	8,3	10,0	6,9	10,0
Citronensäure	2,5	1,4	3,4	3,4	2,1	1,0
DTPA	--	--	--	--	--	--
DTPMP	--	--	0,3	0,3	--	0,3
HEDP	--	0,4	--	--	--	--
Polymer a	1,0	0,5	0,5	1,0	--	0,5
Polymer b	--	--	0,5	--	--	0,5
Polymer c	--	--	--	--	--	--
Polymer d	--	--	--	--	1,6	--
Polymer e	1,0	--	1,0	--	--	--
Polymer f	--	--	--	1,0	--	--
Polymer g	--	--	--	--	--	--
Polymer h	--	--	--	--	--	1,0
Polymer i	--	--	--	--	0,4	--
Polymer j	--	0,5	--	--	--	--
Protease	0,5	0,7	0,7	0,7	0,6	--
Amylase	--	0,1	0,1	0,1	0,2	--
Lipolase®	0,1	--	--	--	--	--
Borax	2,6	1,4	2,4	2,4	1,7	--
Calciumformiat	--	--	0,1	0,1	0,1	--
Natriumhydroxid	2,3	3,3	4,9	4,9	--	0,2
Monoethanolamin	--	--	0,8	0,8	7,6	7,2
1,2-Propandiol	4,9	0,9	4,9	4,9	8,0	8,5
Glycerin	--	--	--	--	--	--
Ethanol	1,7	1,5	1,4	1,4	2,4	1,0
Natriumcumolsulfonat	--	--	2,0	2,0	--	2,0
Aufheller	0,10	0,05	0,1	0,1	--	0,1
hydroxyliertes Rizinusöl (Strukturmittel)	--	--	0,2	0,2	--	--
Natriumsulfat	--	--	--	--	--	--
Wasser, Farbstoff und Duftstoff	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

DTPA Diethylentriaminpentaessigsäure, Natriumsalz

DTPMP Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Natriumsalz

HEDP Hydroxyethyl-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz

a Polymer gemäß Beispiel 5

b Polymer gemäß Beispiel 1

c N,N-Dimethylhexamethylendiamin mit einem durchschnittlichen Ethoxyierungsgrad = 24

d Polymer gemäß Beispiel 4

e Alcosperse® 725

f Acusol® 480N

g Terpolymer von Acrylsäure, Maleinsäure, Ethylacrylat (70/10/20 Gew./Gew.) mit MG 5000

h BASF Sokalan® ES 8305

i Terpolymer von Acrylsäure, Maleinsäure, Ethoxyglycidylacrylat mit MG 8900

j Copolymer, bestehend aus PEG, gepfropft mit Acrylsäure & Maleinsäure (beschrieben in US 5,952,432) Lipolase®, erhältlich von Novozymes, Dänemark.

[0084] Beispiele E & H sind Gelprodukte mit innerer Strukturierung, die durch eine lamellare Phase bereitgestellt wird.

[0085] Beispiel F ist ein kompaktes Reinigungsmittel mit niedrigem Feuchtigkeitsgehalt, das sich für die Abgabe in einem Polyvinylalkohol-Einheitsdosisbeutel eignet.

[0086] Beispiele I & J sind mit hydroxyliertem Rizinusöl strukturiert.

[0087] Obwohl spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dargestellt und beschrieben wurden, ist für den Fachmann offensichtlich, dass verschiedene weitere Änderungen und Modifikationen getroffen werden können, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen. Daher sollen in den beiliegenden Ansprüchen alle solchen Änderungen und Modifikationen, die im Schutzzumfang der Erfindung liegen, abgedeckt sein.

Patentansprüche

1. Polymersystem, umfassend:

A.) ein anionisches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(i) anionischen Polymeren, umfassend

a.) eine erste Einheit, abgeleitet von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monomeren, die mindestens eine Carbonsäuregruppe umfassen, Salze solcher Monomere und Mischungen davon; und

b.) eine zweite Einheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

(1) Einheiten, abgeleitet aus modifizierten ungesättigten Monomeren mit den Formeln R-Y-L und R-Z, worin:

i.) R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C(X)H=C(R¹)-, worin R¹ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht; und X für H, CO₂H oder CO₂R₂ steht, worin R₂ für Wasserstoff, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium und Aminbasen, gesättigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl und C₇-C₂₀-Alkylaryl steht;

ii.) Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-, -CO₂-, -OCO- und -CON(R^a)-, -CH₂OCO-; worin R^a für H oder C₁-C₄-Alkyl steht;

iii.) L ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammonium und Aminbasen, gesättigtem C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl und C₇-C₂₀-Alkylaryl; und

iv.) Z ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C₆-C₁₂-Aryl und C₇-C₁₂-Arylalkyl; und

(2) Einheiten mit der Formel J-G-D, worin:

i.) J ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C(X)H=C(R₁)-, worin R₁ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht; X für H, CO₂H oder CO₂R₂ steht, worin R₂ für Wasserstoff, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium und Aminbasen, gesättigtes C₂-C₂₀-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl steht;

ii.) G ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₄-Alkyl, -O-, -CH₂O-, -CO₂-.

iii.) D ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

-CH₂CH(OH)CH₂O(R³O)_dR⁴;

-CH₂CH[O(R³O)_dR⁴]CH₂OH;

-CH₂CH(OH)CH₂NR⁵(R³O)_dR⁴;

-CH₂CH[NR⁵(R³O)_dR⁴]CH₂OH und Mischungen davon; worin

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,4-Butylen und Mischungen davon;

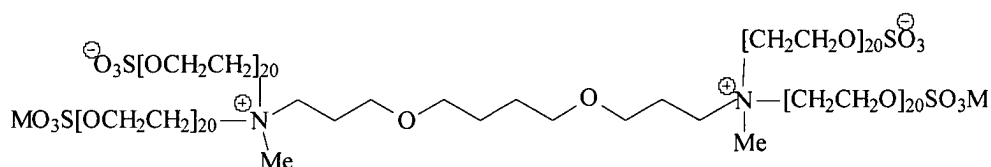
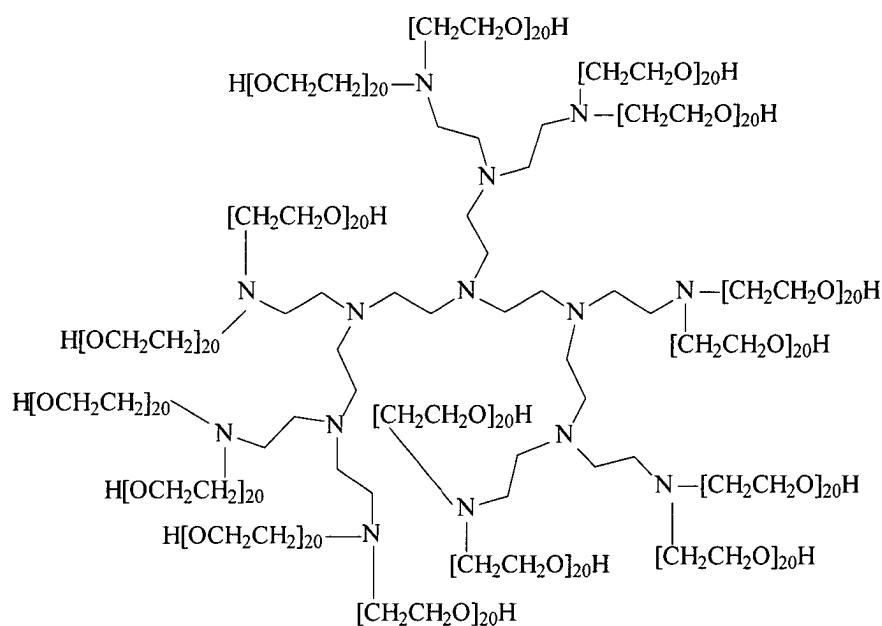
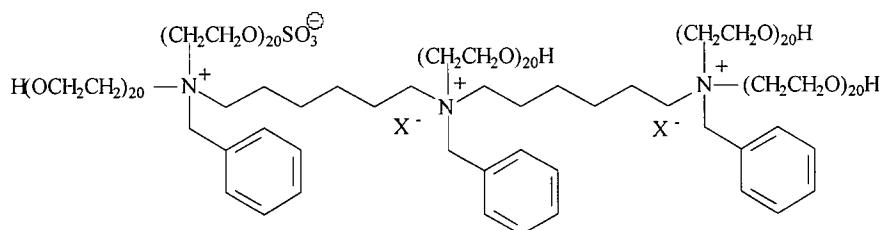
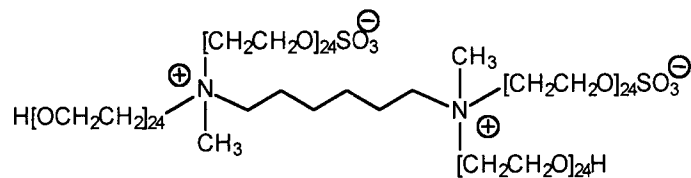
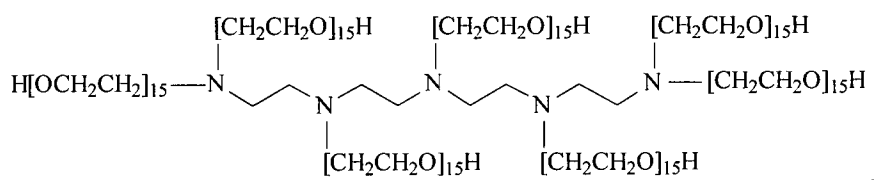
R⁴ eine Verkappungseinheit ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus H, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl und C₇-C₂₀-Alkylaryl;

R⁵ ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus H, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl und C₇-C₂₀-Alkylaryl; und

der tiefgestellte Index d eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist.

(ii) Pfcopolymere, umfassend eine erste Einheit, abgeleitet von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monomeren, die mindestens eine Carbonsäuregruppe umfassen, Salzen solcher Monomere und Mischungen davon, wobei die ersten Einheiten auf ein C₁-C₄-Kohlenstoff-Polyalkylenoxid gepfropft sind, und Mischungen davon; und

B.) ein modifiziertes Polyaminpolymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren mit den folgenden Formeln:



und Mischungen davon.

2. Reinigungszusammensetzung, umfassend das Polymersystem nach Anspruch 1.

3. Verfahren zum Reinigen einer Stelle, umfassend das Inkontaktbringen der Stelle oder eines verschmutzten Teils davon mit der Reinigungszusammensetzung nach Anspruch 2 oder einer verdünnten Lösung, die die Reinigungszusammensetzung nach Anspruch 2 umfasst, und anschließend wahlweise Waschen, wahlweise

gefolgt von Abspülen der Stelle.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen