



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 287 105 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.08.2005 Patentblatt 2005/35

(21) Anmeldenummer: **01956458.2**

(22) Anmeldetag: **06.06.2001**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/37, C11D 11/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/006394

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/094518 (13.12.2001 Gazette 2001/50)

(54) POLYMERISATE ALS STEUERBARE DISPERGIERMITTEL

POLYMERS USED AS CONTROLLABLE DISPERSING AGENTS

POLYMERES UTILISES COMME AGENTS DE DISPERSION REGULABLES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **09.06.2000 DE 10028216**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.03.2003 Patentblatt 2003/10

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **NEUMANN, Peter
68309 Mannheim (DE)**
• **BERTLEFF, Werner
68519 Viernheim (DE)**

• **KRONER, Matthias
67304 Eisenberg (DE)**
• **MOHR, Bernhard
74523 Schwäbisch Hall (DE)**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter et al
Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn
Patentanwälte
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 324 568 EP-A- 0 754 712
WO-A-97/45512 DE-A- 4 435 743
DE-A- 19 653 524**

EP 1 287 105 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Polymerisate als durch pH-Wert steuerbare Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon.

5 **[0002]** Es ist bekannt, in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen wasserlösliche Polymere einzusetzen, die als Builder, Kalkseifendispergiermittel oder als Inkrustationsinhibitoren wirken. In der EP-A-0 324 568 sind derartige Polymere beschrieben. Es handelt sich um Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Alkylpolyethylenlykol(meth)acrylaten. Der Gewichtsanteil an Alkylpolyalkylenlykolen beträgt 4 bis 80 Gew.-%, der Anteil an ungesättigten Carbonsäuren 20 bis 95 Gew.-%. Zudem können 0 bis 30 Gew.-% anderer Comonomere verwendet werden. Die in den Beispielen beschriebenen Copolymere enthalten etwa 10 bis 30 Gew.-% der Alkylpolyalkylenlykole esterartig einpolymerisiert.

10 **[0003]** Die Polymere gemäß dem Stand der Technik besitzen zu hohe Ladungsdichten aufgrund der großen Anteile an einpolymerisierten Carbonsäuren. Derartige Polymerisate sind mit den Waschmittelbestandteilen unverträglich, es bilden sich Phasentrennungen und deshalb wirken die Polymere gemäß dem Stand der Technik auch nicht dispergierend. Polymerisate, die keine Carboxylgruppen enthalten, sind für diesen Zweck ebenfalls nicht einsetzbar, da sie 15 keine dispergierenden Eigenschaften besitzen. Wirksame Polymerisate müssen zu dem zu dispergierenden Material eine Affinität zeigen.

20 **[0004]** EP-A-0 754 712 betrifft wasserlösliche Polymere und diese enthaltende Detergenzzusammensetzungen. Die wasserlöslichen Polymeren können als Dispergiermittel eingesetzt werden. Als polymer werden Poly(meth)-acrylsäuren eingesetzt, die mit polyalhydenglykolen modifiziert sind. In Beispiel 6 wird ein Maleinsäure/Acrylicsäure-Copolymer mit Monomethoxypolyethylenlykol modifiziert, wobei der Anteil an Maleinsäure - Grundbausteinen ca. 29,3 Gew.-% beträgt.

25 **[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polymerisaten, die als Dispergiermittel in Wasch- und Reinigungsmitteln und Bestandteilen davon eingesetzt werden können. Sie sollen dabei ein durch pH-Wert steuerbares Dispergierverhalten zeigen.

30 **[0006]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Polymerisaten aus einer Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette, in der, bezogen auf die Hauptkette, 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch Maleinsäure(anhydrid)- oder Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon und 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein können, 35 und über Estergruppen an die Hauptkette gebundenen C₁₋₃₀-Alkylpoly-C₂₋₄-alkylenlykolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 250 bis 10.000 als Seitenketten, wobei, bezogen auf das Polymerisat, 1 bis 19 Gew.-% der Hauptkette und 81 bis 99 Gew.-% der Seitenketten vorliegen und dieses Verhältnis und das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten so gewählt sind, daß im Polymerisat freie Carboxylgruppen vorliegen, als steuerbares Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon, wobei das Dispergierverhalten durch den pH-Wert veränderbar ist.

35 **[0007]** Hierbei bedeuten die Ausdrücke Poly(meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäure Monomere oder Polymere von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Gemische(n) davon. Entsprechendes gilt für den Ausdruck Maleinsäure (anhydrid). Er umfaßt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon.

40 **[0008]** Die im Polymerisat vorliegenden freien Carboxylgruppen können in protonierter Form als freie Säuregruppen oder in neutralisierter Form vorliegen. Dabei können sie insbesondere mit Ammonium-, Erdalkali- oder Alkalionen neutralisiert sein. Insbesondere liegen die Carboxylgruppen ganz oder teilweise in Natrium- oder Kaliumsalzform vor. Die Berechnung der Gewichtsanteile basiert auf den freien Carboxylgruppen.

45 **[0009]** Die mittleren Molekulargewichte beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

50 **[0010]** Als Monomere für die Hauptkette können Acrylsäure, Methacrylsäure, gegebenenfalls zusätzlich Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Der Anteil der Maleinsäure(anhydrid)-, Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon beträgt 0 bis 10 Gew.-%. Die Hauptkette kann auch frei von diesen Comonomeren sein.

55 **[0011]** Zudem können 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere, copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein. Es können auch keine derartigen Grundbausteine vorliegen. Beispiele sind Ester der (Meth)acrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Styrol, Acrylamid, Laurylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon. Vorzugsweise liegen keine weiteren derartigen Grundbausteine vor.

60 **[0012]** Werden Acrylsäure und Methacrylsäure-Grundbausteine eingesetzt, so kann ihr Verhältnis in weiten Grenzen variiert werden. Es können auch nur Acrylsäure oder Methacrylsäure als Grundbausteine in der Hauptkette vorliegen.

65 **[0013]** Vorzugsweise ist die Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette aus (Meth)acrylsäure-Grundbausteinen und 0 bis 10 Gew.-% Maleinsäure(anhydrid)-Grundbausteinen aufgebaut.

70 **[0014]** Die C₁₋₃₀-Alkylpoly-C₂₋₄-alkylenlykole sind in den erfindungsgemäßen Polymerisaten in Form von Acrylsä-

reestern, Methacrylsäureestern oder Fumarsäuremono- oder diestern oder Maleinsäuremono- oder diestern einpolymerisiert enthalten.

[0015] Die Alkylpolyalkylenglykole besitzen C₁- bis C₃₀-Alkylgruppen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl, sec. Butyl-, tert. Butyl-, Hexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Isotridecyl-, Octadecyl-, Stearyl- oder Oleylgruppe.

5 Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein, sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte Gruppen sind C₁₋₆-Alkylgruppen, insbesondere bevorzugt ist die Methylgruppe.

[0016] Pro Alkylgruppe können 1 bis 200 Alkylenoxidgruppen, bevorzugt 1 bis 50 Alkylenoxidgruppen addiert vorliegen. Als Alkylenoxide können Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid verwendet werden. Das Mischungsverhältnis der Alkylenoxide ist beliebig. Die verschiedenen Alkylenoxide können statistisch oder blockweise verknüpft 10 sein. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Herstellung der Alkylpolyalkylenglykole kann nach allen bekannten Methoden der Alkoxylierung erfolgen, die dem Fachmann bekannt sind. Die Alkylpolyalkylenglykole können auch als Polyalkylenglykolmonoalkylether bezeichnet werden.

[0017] Bevorzugt werden als Seitenketten C₁₋₆-Alkylpolyethylenglykole, insbesondere Methylpolyethylenglykole, eingesetzt.

15 [0018] Das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten beträgt 250 bis 10.000, vorzugsweise 500 bis 2.000, insbesondere 750 bis 1.500.

[0019] Vorzugsweise liegen im Polymerisat 5 bis 15 Gew.-% der Hauptkette und 85 bis 95 Gew.% der Seitenketten vor.

20 [0020] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate sind an sich bekannt. In der DE-A-196 53 524 ist die Verwendung derartiger Polymerisate als Additive in mineralischen Baustoffen beschrieben. In dieser Schrift sind erfindungsgemäß einsetzbare Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Neben den nachstehenden Herstellungsverfahren können auch die in DE-A-196 53 524 und EP-A-0 324 568 beschriebenen Herstellungsverfahren für die Polymerisate durchgeführt werden.

25 [0021] Die erfindungsgemäß reaktiven Dispergiermittel besitzen zwei verschiedene Molekülsegmente, Carboxylate (A) und Alkylpolyalkylenglykole (B). Die Wirkungsweise kann man, ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wie folgt erklären:

[0022] Die Molekuleinheiten A besitzen adsorbierende Eigenschaften, das heißt, daß durch die Wechselwirkung der Molekuleinheit A im Polymer mit der Partikeloberfläche das Polymer auf dessen Oberfläche adsorbiert wird. Die Molekuleinheiten A sind je nach pH-Wert des Mediums Carbonsäuren oder Carboxylatgruppen.

30 [0023] Die Molekuleinheiten B der Polymerisate besitzen desorbierende Eigenschaften. Das heißt, daß diese Einheiten keine oder geringe Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche eingehen. Diese Molekuleinheiten werden durch Wasser solvatisiert und ziehen das Polymermoleköl von der Partikeloberfläche weg wieder in die wäßrige Lösung. Dies ist gleichbedeutend mit einem Verdünnungseffekt. Als Einheiten der Gruppe B werden Polyalkylenglykoleinheiten verwendet.

35 [0024] Auf das Polymer wirken zwei Kräfte: eine adsorbierende Kraft und eine desorbierende Kraft, die sich während der Anwendung das Gleichgewicht halten.

[0025] Die adsorbierende Kraft kann während der Anwendung erhöht werden, indem die Anzahl der adsorbierenden Gruppen erhöht wird oder die Anzahl der desorbierenden Gruppen erniedrigt wird. Die Erniedrigung der Alkylpolyalkyleneinheiten erfolgt durch chemische Abspaltungsreaktionen, bei denen die Gruppen vom Polymermoleköl entfernt werden. Da in Waschmitteln der pH-Wert meist über 7 liegt, kann eine solche Spaltungsreaktion durch alkalische Hydrolyse der Esterbindungen eintreten. Dadurch werden die Alkylpolyalkylenglykole von den erfindungsgemäß Polymerisaten abgespalten, und aus einer Estergruppe wird eine Carbonsäure oder eine Carboxylatgruppe erzeugt. Tritt eine solche Hydrolysereaktion ein, so wird die Anzahl der Carbonsäuregruppen während der Anwendung erhöht, während die Anzahl der Alkylpolyalkylenoxidseitenketten in erfindungsgemäß Polymerisaten erniedrigt wird. Durch die Veränderung der adsorbierenden und desorbierenden Molekuleinheiten während der Anwendung werden die dispergierenden Eigenschaften der Polymerisate während der Anwendung im Laufe der Zeit verändert. Man kann diese Eigenschaft auch als zeitgesteuerte bzw. steuerbare Dispergiermittel bezeichnen (durch pH-Wert veränderbares Dispergiervermögen).

50 [0026] Die Veränderungen im dispergierenden Verhalten haben z.B. Einfluß auf das Kristallisierverhalten von anorganischen oder organischen Teilchen oder Kristallen. Weiterhin kann die Viskosität von Feststoffsuspensionen von organischen oder anorganischen Feststoffen durch programmierbare Reaktivität bezüglich der Abspaltung der Alkylpolyalkylenglykol-Gruppen gezielt beeinflußt werden. Es ist beispielsweise möglich, daß die Viskosität eines Feststoffslurry im Verlauf der Anwendung zunimmt, abnimmt, ein Maximum durchläuft oder konstant bleibt. Dieses Verhalten kann durch gleichzeitige Anwendung von zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Dispergiermitteln gezielt eingestellt werden.

[0027] Der Ausdruck "Slurry" bedeutet dabei eine wäßrige Aufschämmung oder Dispersion von Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoffen, wobei mindestens ein Inhaltsstoff nicht gelöst sondern dispergiert vorliegt. Damit kann ein Teil der Inhaltsstoffe gelöst und ein Teil der Inhaltsstoffe dispergiert vorliegen. Insbesondere wird als Slurry eine wäßrige

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

[0028] Ein besonderer Fall liegt dann vor, wenn während der Dispergierung gleichzeitig ein Kristallisationsprozeß stattfindet. Die adsorbierten Polymerteile wachsen in das Kristallgitter des Feststoffes ein und gehen der Dispergierung verloren. Die Wirksamkeit geht in diesem Fall mit fortschreitender Zeit verloren, da das Polymer verbraucht wird. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn neues dispergieraktives Polymerisat immer wieder nachgebildet wird. Dies kann dadurch geschehen, daß desorbierende Gruppen aus vorhandenen reaktiven Polymeren ständig abgespalten werden.

[0029] Beispielsweise ist es möglich, daß eine Mischung aus zwei Dispergiermitteln eingesetzt wird, bei der ein Dispergiermittel keine Reaktivität besitzt, während das andere Dispergiermittel eine hohe Reaktivität bezüglich der Abspaltung der desorbierenden Moleküleinheiten aufweist. Als Folge der Überlagerung der zwei verschiedenen Polymerisate wird die Viskosität einer Feststoffsuspension während der Anwendung sich erniedrigen.

[0030] Durch geeignete Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Polymerisate können solche Effekte auch in einem Polymerisat vereint werden. Unterschiedliche Reaktivität kann in ein Polymermolekül eingebaut werden, indem z.B. die desorbierenden Gruppen einmal stark reaktiv und einmal unreaktiv oder wenig reaktiv gebunden sind. Während der Anwendung können die besonders reaktiv gebundenen Gruppen abgespalten werden, während die nicht reaktiv gebundenen Gruppen erhalten bleiben. Eine derartige Differenzierung läßt sich beispielsweise erreichen, indem die Alkylpolyalkylenglykoleinheiten esterartig an einpolymerisierte Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäuremono- oder -diester oder Maleinsäuremono- oder diester gebunden vorliegen. Die Ester sind gegenüber Hydrolyse unterschiedlich anfällig. Die höchste Hydrolyseanfälligkeit besitzen z.B. in einem Fall bei hohen pH-Werten Acrylsäureester, Fumarsäurediester und Maleinsäurediester, während Methacrylsäureester, Fumarsäuremonoester oder Maleinsäuremonoester geringere Hydrolyseanfälligkeit besitzen. Je nachdem, ob die Alkylpolyalkylenglykole esterartig an Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure gebunden sind, werden sie unterschiedlich schnell wieder abgespalten. Bei anderen Bedingungen des umgebenden Milieus kann sich die Reihenfolge der Reaktivität verändern, so daß z.B. Methacrylsäureester schneller gespalten werden als Acrylsäureester oder Maleinsäuremonoester.

[0031] Werden die erfindungsgemäßen Polymerisate als Dispergiermittel zur Herstellung von Feststoffsuspensionen eingesetzt, so kann je nach Zusammensetzung der Polymerisate die Viskosität konstant bleiben, im Verlauf der Anwendung zunehmen oder abnehmen. Es kann sich auch während der Anwendung ein Minimum oder Maximum der Viskosität ausbilden, wenn zuerst die Viskosität zunimmt und dann wieder abnimmt oder umgekehrt. Solche Maxima oder Minima treten meist dann auf, wenn sich zwei oder mehrere Effekte überlagern.

[0032] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate kann auf verschiedene Art und Weise unter Einsatz von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern erfolgen. Zwei Wege sind nachstehend exemplarisch beschrieben.

[0033] Die Molgewichte der erfindungsgemäßen Polymerisate liegen vorzugsweise zwischen 1.000 und 200.000.

35 Weg 1:

[0034] Zuerst wird durch Polymerisieren von Acrylsäure, Methacrylsäure und ggf. Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid ein Homo- oder Copolymerisat hergestellt, das ein Molgewicht zwischen 1.000 und 100.000 besitzt. Die Herstellung der Polycarbonsäuren kann nach allen bekannten Methoden der Lösungs-, Substanz-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. In dem nachfolgenden Schritt werden 1 bis 19 Gew.-% der Polycarbonsäuren mit 81 bis 99 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykolen nach bekannten Methoden in Form einer polymeranalogen Reaktion verestert.

[0035] Beispielsweise ist es möglich, ein Homopolymer aus 10 Teilen Acrylsäure mit Molgewicht 5.000 herzustellen und das Polymer mit 90 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.000 zu verestern.

[0036] Beispielsweise ist es möglich, ein Homopolymer aus 19 Teilen Methacrylsäure mit Molgewicht 10.000 herzustellen und das Polymer mit 81 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.500 zu verestern.

[0037] Beispielsweise ist es möglich, ein Copolymer aus 10 Teilen Acrylsäure und 9 Teilen Methacrylsäure mit Molgewicht 3.000 herzustellen und das Polymer mit 81 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 750 zu verestern.

[0038] Beispielsweise ist es möglich, ein Polymer aus 5 Teilen Acrylsäure, 5 Teilen Methacrylsäure und 5 Teilen Maleinsäureanhydrid mit Molgewicht 15.000 herzustellen und das Polymer mit 85 Teilen Methylpolyethylenglykol der Molmasse 1.000 zu verestern.

[0039] Die erfindungsgemäßen Polymerisate können ggf. mit Wasser in eine wäßrige Lösung überführt werden und als Alkali- oder Erdalkali- oder Ammoniumsalz neutralisiert werden.

55 Weg 2:

[0040] Bei einer anderen Ausführungsform zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polymerisaten wird zuerst ein Ester der ungesättigten Carbonsäuren mit den Alkylpolyalkylenglykolen hergestellt und diese Ester werden mit unge-

sättigten Carbonsäuren radikalisch copolymerisiert.

[0041] 1 bis 19 Gew% Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Mischungen und ggf. Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid werden mit 81 bis 99 Gew% Alkylpolyalkylenglykol verestert und die erhaltenen Ester werden mit den üblichen und bekannten Methoden der Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation polymerisiert. Bevorzugt wird eine wäßrige Lösung hergestellt. Bei Bedarf kann die neutralisierte Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzform hergestellt werden.

[0042] Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden, das anschließend mit 9 Teilen Acrylsäure copolymerisiert wird.

[0043] Beispielsweise kann aus 19 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt und polymerisiert werden.

[0044] Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden und anschließend mit 9 Teilen Methacrylsäure copolymerisiert werden.

[0045] Beispielsweise kann aus 10 Teilen Acrylsäure, 9 Teilen Methacrylsäure und 81 Teilen Methylpolyethylenglykol mit Molmasse 1.000 ein Veresterungsprodukt hergestellt werden und anschließend polymerisiert werden.

[0046] Die erfindungsgemäßen Polymerisate unterliegen bezüglich der Herstellmethoden keinen Einschränkungen. Über die radikalische Polymerisationen und über Veresterungen kennt der Fachmann die Einzelheiten und verschiedenen Variationen, so daß Details hier nicht ausgeführt werden müssen.

[0047] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate werden vorzugsweise in Slurries von Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen bei der Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt. Dabei dienen sie insbesondere zur Viskositätsverminderung des Slurries.

[0048] Die Erfindung betrifft auch Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Tensid, mindestens einen Builder und, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisats, wie es vorstehend beschrieben ist. Weitere Inhaltsstoffe und ihre Mengen sind beispielsweise in EP-A-0669958 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0049] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln durch Vermischen mindestens eines Tensids, mindestens eines Builders und gegebenenfalls weiteren üblichen Inhaltsstoffen mit Wasser zu einem Slurry und nachfolgendes Trocknen des Slurries, wobei das Vermischen in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die festen Inhaltsstoffe des Wasch- oder Reinigungsmittels, mindestens eines Polymerisats, wie es vorstehend beschrieben ist, ausgeführt wird.

[0050] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

[0051] Nach Weg 1, Weg 2 oder einer anderen Methode können folgende Polymerisate hergestellt werden:

Anteil ungesättigter Carbonsäure einpolymerisiert im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Anteil an Alkylpolyalkylenglykol im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Molgewicht des erfindungsgemäßen Polymer (Gewichtsmittel)
10 Acrylsäure	90 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.500	20.000
1 Acrylsäure	99 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 8.000	12.000
19 Acrylsäure	81 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	25.000
10 Methacrylsäure	90 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	15.000
15 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 1.000	20.000
5 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 5.000	25.000
7 Acrylsäure und 8 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylenglykol Molgewicht 750	30.000

(fortgesetzt)

5	Anteil ungesättigter Carbonsäure einpolymerisiert im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Anteil an Alkylpolyalkylen glykol im erfindungsgemäßen Polymer (Gew%)	Molgewicht des erfindungsgemäßen Polymer (Gewichtsmittel)
10	1 Acrylsäure und 18 Methacrylsäure	81 Methylpolyethylen glykol Molgewicht 750	40.000
15	10 Acrylsäure und 5 Methacrylsäure	85 Methylpolyethylen glykol Molgewicht 2.000	30.000
	*5 Acrylsäure, 8 Methacrylsäure und 5 Maleinsäure	82 Methylpolyethylen glykol Molgewicht 750	50.000
	* 10 Acrylsäure, 4 Methacrylsäure und 3 Maleinsäure anhydrid	83 Methylpolyethylen glykol Molgewicht 5.000	30.000

* nicht erfindungsgemäß

Anwendungstechnischer Teil

[0052] Bei der Herstellung von Waschmitteln müssen bis zu 15 einzelne Komponenten in teilweise sehr verschiedenen Mengenverhältnissen möglichst intensiv und gleichmäßig homogenisiert werden. Dabei kommt erschwerend hinzu, daß Tenside im Kontakt mit Wasser hochviskose Mischungen ergeben. Auch Feststoffaufschlammungen wie von Zeolithen bilden hochviskose Slurries. Die Hilfsmittel zur Herstellung der Waschmittel müssen die Viskosität der Waschmittelkomponenten stark erniedrigen, daß im Crutcher ein möglichst wasserarmer Slurry hergestellt werden kann, der abschließend in anderen Trocknungseinrichtungen wieder entwässert, getrocknet und konfektioniert wird, so daß ein handhabbares Waschmittel entsteht.

[0053] Die Polymeren gemäß dem Stand der Technik besitzen zu hohe Ladungsdichten aufgrund der großen Anteile an über 20 Gew.-% einpolymerisierten Carbonsäuren. Solche Polymerate sind mit den Waschmittelbestandteilen unverträglich und wirken deshalb auch nicht dispergierend auf einen wäßrigen Slurry. Polymerate, die keine Carboxylgruppen enthalten, also aus einem Homopolymerat von Polyalkylen glykolmonoacrylaten bestehen, sind für diesen Zweck ebenfalls nicht einsetzbar, da sie keine dispergierenden Eigenschaften besitzen.

[0054] Aufgrund der viskositätserniedrigenden Wirkung sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren wichtige Hilfsmittel bei der Herstellung phosphatreduzierter und phosphatfreier Wasch- und Reinigungsmittel. Durch die Verwendung dieser Hilfsmittel gelingt es, die Slurry-Konzentration im Crutcher auf mindestens 80 Gew.-% anzuheben. Dies bedeutet eine bessere Wirtschaftlichkeit durch günstigere Auslastung des Sprühturmes sowie eine Einsparung an Energie, weil weniger Wasser verdampft werden muss. Die homogenisierende und viskositätserniedrigende Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerate wird durch Viskositätsmessungen an Waschmittelformulierungen veranschaulicht. Als Waschmittelslurry wird bei 60°C eine Aufschlammung von 80 Gew.-% Waschmittelbestandteilen und 18 Gew.-% Wasser verwendet. Ein Polymerat mit Molgewicht (Gewichtsmittel) 24.500, das durch Veresterung von 85 Gew.-% Methylpolyethylen glykol mit Molmasse 1.000 mit 10 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% Methacrylsäure und anschließende Polymerisation und Neutralisation als wäßrige Natriumsalz-Lösung hergestellt worden war, wurde zu 2 Gew.-% (fest/fest) zum Waschmittelslurry zugegeben.

[0055] Das Waschmittel zur Herstellung des Slurry setzte sich folgendermaßen zusammen:

- 45 10 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat als Na-Salz
 6 Gew.-% Additionsprodukt von 7 mol Ethylenoxid an 1 mol C13/15 Oxoalkohol
 30 Gew.-% Zeolith A
 10 Gew.-% Soda
 50 5 Gew.-% Natriummetasilikat
 39 Gew.-% Natriumsulfat

[0056] Durch das Polymerat wird die Viskosität des Waschmittelslurry von 30.000 mPas (ohne Additiv) nach 10 Minuten auf 10.000 mPas, nach 20 Minuten auf 5.000 mPas und nach 50 Minuten auf 2.000 mPas abgesenkt.

[0057] Wie dieses Beispiel zeigt, sind erfindungsgemäße Polymerate effektive Mittel zur Herstellung von Waschmitteln.

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten aus
einer Poly(meth)acrylsäure-Hauptkette, in der, bezogen auf die Hauptkette, 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch Maleinsäure(anhydrid)- oder Fumarsäure-Grundbausteine oder Gemische davon und 0 bis 10 Gew.-% der (Meth)acrylsäure-Grundbausteine durch andere copolymerisierbare ethylenische Grundbausteine ersetzt sein können,
und über Estergruppen an die Hauptkette gebundenen C₁₋₃₀-Alkylpoly-C₂₋₄-alkylene glykolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 250 bis 10.000 als Seitenketten,
wobei, bezogen auf das Polymerisat, 1 bis 19 Gew.-% der Hauptkette und 81 bis 99 Gew.-% der Seitenketten vorliegen und dieses Verhältnis und das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten so gewählt sind, daß im Polymerisat freie Carboxylgruppen vorliegen,
als steuerbares Dispergiermittel für Wasch- oder Reinigungsmittel oder Bestandteile davon, wobei das Dispergierverhalten durch den pH-Wert veränderbar ist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Polymerisat 5 bis 15 Gew.-% der Hauptkette und 85 bis 95 Gew.-% der Seitenketten vorliegen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mittlere Molekulargewicht der Seitenketten 500 bis 2000 beträgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Seitenketten C₁₋₆-Alkylpolyethyleneglykole eingesetzt werden.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Slurries von Waschmittelbestandteilen bei der Herstellung von festen Waschmitteln.
6. Verwendung nach Anspruch 5 zur Viskositätsverminderung des Slurries.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Tensid, mindestens einen Builder und, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polymerisats, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist.
8. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln durch Vermischen mindestens eines Tensids, mindestens eines Builders und gegebenenfalls weiteren üblichen Inhaltsstoffen mit Wasser zu einem Slurry und nachfolgendes Trocknen des Slurries, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vermischen in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die festen Inhaltsstoffe des Wasch- oder Reinigungsmittels, mindestens eines Polymerisats, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, durchgeführt wird.

Claims

1. The use of polymers of
a poly(meth)acrylic acid main chain in which, based on the main chain, 0 to 10% by weight of the (meth)acrylic acid basic building blocks may be replaced by maleic acid (anhydride) basic building blocks, fumaric acid basic building blocks or mixtures thereof and 0 to 10% by weight of the (meth)acrylic acid basic building blocks may be replaced by other copolymerizable ethylenic basic building blocks,
and C₁₋₃₀-alkylpoly-C₂₋₄-alkylene glycols, bonded to the main chain via ester groups, having an average molecular weight of from 250 to 10 000 as side chains,
where, based on the polymer, 1 to 19% by weight of the main chain and 81 to 99% by weight of the side chains are present and this ratio and the average molecular weight of the side chains are chosen such that free carboxyl groups are present in the polymer,
as controllable dispersant for detergents or cleaners or constituents thereof, where the dispersion behavior can be modified by means of the pH.
2. The use as claimed in claim 1, wherein 5 to 15% by weight of the main chain and 85 to 95% by weight of the side chains are present in the polymer.

3. The use as claimed in claim 1 or 2, wherein the average molecular weight of the side chains is 500 to 2000.
4. The use as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the side chains used are C₁₋₆-alkylpolyethylene glycols.
5. The use as claimed in any of claims 1 to 4 in slurries of detergent constituents in the preparation of solid detergents.
6. The use as claimed in claim 5 for reducing the viscosity of the slurry.
7. A detergent or cleaner comprising at least one surfactant, at least one builder and, based on the detergent or cleaner, 0.2 to 10% by weight of at least one polymer as defined in any of claims 1 to 4.
8. A process for the preparation of solid detergents or cleaners by mixing at least one surfactant, at least one builder and optionally further customary ingredients with water to give a slurry and subsequently drying the slurry, which comprises carrying out the mixing in the presence of from 0.2 to 10% by weight, based on the solid ingredients of the detergent or cleaner, of at least one polymer as defined in any of claims 1 to 4.

Revendications

1. Utilisation de polymères à base d'une chaîne principale d'acide poly(méth)acrylique dans laquelle, par rapport à la chaîne principale, 0 à 10 % en poids des motifs d'acide (méth)acrylique peuvent être remplacés par des motifs d'acide (anhydride)-maléique ou d'acide fumrique ou de leurs mélanges et 0 à 10 % en poids des motifs d'acide (méth)acrylique peuvent être remplacés par d'autres motifs éthyléniques copolymérisables, et de C₁₋₃₀-alkylpoly-C₂₋₄-alkyléneglycols fixés à la chaîne principale par des groupes ester et présentant un poids moléculaire moyen de 250 à 10.000, comme chaînes latérales, dans lesquels, par rapport au polymère, il y a 1 à 19 % en poids de la chaîne principale et 81 à 99 % en poids des chaînes latérales et ce rapport et le poids moléculaire moyen des chaînes latérales sont choisis de façon qu'il y ait, dans le polymère, des groupes carboxyle libres, comme agent dispersant réglable pour des produits de lavage ou de nettoyage ou des composants de ceux-ci, les propriétés de dispersion étant modifiables par la valeur du pH.
2. Utilisation suivant la revendication 1, **caractérisée en ce que**, dans le polymère, il y a 5 à 15 % en poids de la chaîne principale et 85 à 95 % en poids des chaînes latérales.
3. Utilisation suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le poids moléculaire moyen des chaînes latérales est de 500 à 2.000.
4. Utilisation suivant l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que**, comme chaînes latérales, on met en oeuvre des C₁₋₆-alkylpolyéthyléneglycols.
5. Utilisation suivant l'une des revendications 1 à 4 dans des bouillies de composants de produits de lavage, lors de la fabrication de produits de lavage solides.
6. Utilisation suivant la revendication 5, pour réduire la viscosité de la bouillie.
7. Produit de lavage ou de nettoyage, contenant au moins un agent tensioactif, au moins un adjuvant et, par rapport au produit de lavage ou de nettoyage, 0,2 à 10 % en poids d'au moins un polymère tel que défini dans l'une des revendications 1 à 4.
8. Procédé de préparation de produits de lavage ou de nettoyage solides, par mélange d'au moins un agent tensioactif, au moins un adjuvant et éventuellement d'autres constituants usuels avec de l'eau pour former une bouillie et séchage ultérieur de la bouillie, **caractérisés en ce que** le mélange est effectué en présence de 0,2 à 10 % en poids, par rapport aux constituants solides du produit de lavage ou de nettoyage, d'au moins un polymère tel que défini dans l'une des revendications 1 à 4.