



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 422 536 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90119206.2**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: **06.10.90**

(30) Priorität: **13.10.89 DE 3934184**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.91 Patentblatt 91/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Kud, Alexander, Dr.**
Am Heilbrunn 57
W-6509 Eppelsheim(DE)
Erfinder: **Baur, Richard, Dr.**
Neikenstrasse 1
W-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Funhoff, Angelika, Dr.**
Panoramastrasse 3a
W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
W-6720 Speyer(DE)

(54) Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die mit einem Oxidationsmittel behandelt wurden, als Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln.

(57) Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die erhältlich sind durch Oxidieren von Polymerisaten, die mindestens 10 Mol-% an Carboxylgruppen aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von 8 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25°C und pH 7 am Na-Salz der Polymerisate bei einer Konzentration von 1 Gew.-%) haben, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung

EP 0 422 536 A2

VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN ODER IN WASSER DISPERGIERBAREN POLYMERISATEN, DIE MIT EINEM OXIDATIONSMITTEL BEHANDELT WURDEN, ALS ZUSATZ ZU WASCHMITTELN UND REINIGUNGSMITTELN

In Wasch- und Reinigungsmitteln benötigt man bekanntlich als Inhaltsstoffe neben oberflächenaktiven Stoffen sogenannte Gerüststoffe (Builder). Den Buildern kommen in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen vielfältige Aufgaben zu, z.B. sollen sie die Tenside bei der Schmutzablösung unterstützen, die Härtebildner des Wassers unschädlich machen, sei es durch Sequestrierung der Erdalkalimetallionen oder durch Dispergierung der aus dem Wasser ausgefällten Härtebildnern, die Dispergierung und Stabilisierung des kolloidal in der Waschflotte verteilten Schmutzes fördern und zur Konstanthaltung des optimalen pH-Wertes beim Waschen als Puffer wirken. Bei festen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen sollen die Builder einen positiven Beitrag zu einer guten Pulverstruktur bzw. Rieselfähigkeit leisten. Builder auf Phosphatbasis erfüllen in hohem Maße die oben beschriebenen Aufgaben. So war lange Zeit Pentanatriumtriphosphat unumstritten der wichtigste Gerüststoff (Builder) in Wasch- und Reinigungsmitteln. Die in Waschmitteln enthaltenen Phosphate gelangen aber praktisch unverändert in das Abwasser. Da die Phosphate ein guter Nährstoff für Wasserpflanzen und Algen sind, sind sie für die Eutrophierung von Seen und langsam fließenden Gewässern verantwortlich.

In Kläranlagen, die keine sogenannte dritte Reinigungsstufe haben, in der eine spezielle Ausfällung der Phosphate stattfindet, werden diese nicht genügend entfernt. Man hat daher schon frühzeitig nach Stoffen gesucht, die Phosphate in Waschmitteln als Gerüststoff ersetzen können.

Inzwischen haben wasserunlösliche Ionenaustauscher auf Basis von Zeolithen in phosphatfreien oder phosphatarmen Waschmitteln Eingang gefunden. Die Zeolithe können jedoch aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften die Phosphate nicht allein als Builder ersetzen. Sie werden in ihrer Wirkung unterstützt von anderen Waschmittelzusätzen, bei denen es sich um carboxylgruppenhaltige Verbindungen handelt, wie Zitronensäure, Weinsäure, Nitritotriessigsäure und vor allem polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen bzw. deren Salze. Unter den zuletzt genannten Verbindungen kommt den Homopolymerisaten der Acrylsäure sowie den Copolymerisaten aus Acrylsäure und Maleinsäure als Waschmittelzusatz eine besondere Bedeutung zu, vgl. US-PS 3 922 230 und EP-PS 25 551. Zur Inkrustierungsinhibierung werden vor allem Homopolymere der Acrylsäure sowie Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure mit Molekulargewichten von ca. 50 000 bis 120 000 eingesetzt. Diese Polymerisate sind jedoch nicht zur Unterstützung der Entfernung von partikularem Schmutz (z.B. Ton, Kaolin, Ruß) bzw. dessen Dispergierung in den Waschflotten geeignet. Dafür kommen vor allem niedrigmolekulare Polyacrylsäuren in Betracht, die ihrerseits aber schlecht wirksame Inkrustierungsinhibitoren darstellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete Polymere zur Verfügung zu stellen, die sowohl eine gute Inkrustierungsinhibierung zeigen, als auch ein gutes Dispergiervermögen für partikularen Schmutz besitzen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die erhältlich sind durch Oxidieren von Polymerisaten, die mindestens 10 Mol-% an Carboxylgruppen enthaltenden, ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von 8 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 7 am Na-Salz der Polymerisate bei einer Konzentration von 1 Gew.-%) haben, als Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen.

Um zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Zusätzen für Wasch- und Reinigungsmittel zu gelangen, oxidiert man Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate, die mindestens 10 Mol-% an Carboxylgruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und die mindestens in Form der Salze wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Zur Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate unterwirft man die Monomeren der Gruppe (a) entweder allein oder in Mischung der Polymerisation. Geeignete Monomere der Gruppe (a) sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen oder monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen im Molekül. Beispiele für diese Verbindungen sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Propylidenessigsäure, Ethylenpropionsäure, Ethylidenpropionsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Methaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure sowie Salze oder ggf. Anhydride der Dicarbonsäuren. Diese Monomeren werden entweder zu Homo- oder zu Copolymerisaten polymerisiert.

Die Monomeren der Gruppe (a) können ggf. auch mit den Monomeren der Gruppe (b) copolymerisiert werden. Bei den Monomeren der Gruppe (b) handelt es sich um carboxylgruppenfreie ethylenisch ungesättigte Verbindungen. Die dabei entstehenden Copolymerisate sind mindestens in Form der Alkali-

oder Ammoniumsalze wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar. Vorzugsweise eignen sich als Monomere der Gruppe (b) die Ester, Amide und Nitrile der unter (a) angegebenen Carbonsäuren. Bevorzugte Verbindungen dieser Klassen sind beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, Hydroxybutylacrylate, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Hydroxybutylmethacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylacrylamide und N-Alkylmethacrylamide mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest. Beispiele hierfür sind N-Dimethylacrylamid und tert.-Butylacrylamid, Mono- und Diamide der Maleinsäure, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Acrylamidoglykolsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Copolymerisate mit basischen Monomeren werden vorzugsweise in Form der Salze mit Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure oder in quarternierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid und Benzylchlorid. Die Monomeren der Gruppe (b) dienen der Modifizierung der Polymerisate aus den Monomeren der Gruppe (a). Die Monomeren der Gruppe (b) sind höchstens bis zu 90 Mol-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt. Es ist selbstverständlich möglich, bei der Copolymerisation Mischungen von Monomeren der Gruppe (b) zusammen mit den Monomeren der Gruppe (a) einzusetzen, z.B. unterwirft man Acrylsäure, Acrylsäuremethylester und Hydroxypropylacrylat der Copolymerisation.

Eine weitere Modifikation der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate ist dadurch möglich, daß man die Polymerisation der Monomeren der Gruppe (a) und gegebenenfalls der Gruppe (b) zusätzlich in Gegenwart von Monomeren der Gruppe (c) durchführt. Hierzu gehören beispielsweise Sulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-Sulfopropyl)ester, Methacrylsäure-(3-Sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonat, Allylphosphonat und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure. Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe (c) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, N-Vinyl-2-Methylimidazolin, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Styrol, Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Hexen, Diisobuten und Vinylalkylether, wie Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Hexylvinylether, Octylvinylether sowie Mischungen der genannten Monomeren. Die Copolymerisate der ethylenisch ungesättigten Monomeren, die Carbonsäure, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen enthalten, können in Form der freien Säuren, in teilweise oder vollständig neutralisierter Form der Oxidation unterzogen werden. Zur Neutralisation verwendet man vorzugsweise Alkalimetallbasen, wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Ethanolamin oder Triethanolamin. Die Monomeren der Gruppe (c) können entweder allein oder in Mischung untereinander der Copolymerisation mit den Monomeren der Gruppe (a) und ggf. den Monomeren der Gruppe (b) unterworfen werden. Die Monomeren der Gruppe (c) sind, falls sie zur Modifizierung bei der Copolymerisation eingesetzt werden, in Mengen bis höchstens 90 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 50 Mol-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

Die Copolymerisate können außerdem noch eine weitere Klasse von Monomeren der Gruppe (d) einpolymerisiert enthalten, bei denen es sich um mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere handelt. Die Doppelbindungen sind dabei nicht konjugiert. Geeignete Verbindungen der Gruppe (d) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, N,N-Divinylethylenharnstoff, N,N-Divinylpropylenharnstoff, Ethyliden-bis-3-Vinylpyrrolidon, Ester von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Glykol, Butandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Glucose, Fructose, Sucrose, Polyalkylenglykole eines Molekulargewichtes von 400 bis 6000 und Polyglycerine eines Molekulargewichtes von 126 bis 268 mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, wobei man pro Mol des eingesetzten Alkohols mindestens 2 Mol einer der genannten Carbonsäuren oder auch eine Mischung der genannten Carbonsäuren einsetzt. Weitere geeignete Monomere der Gruppe (d) sind z.B. Divinylbenzol, Divinyldioxan, Divinyladipat, Divinylphthalat, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Diallylether und Divinylether von Polyalkylenglykolen vom Molekulargewicht 400 bis 6000, Ethylenglykoldivinylether, Butandioldivinylether und Hexandioldivinylether. Die Monomeren der Gruppe (d) sind, sofern sie zur Modifizierung der Polymerisate eingesetzt werden, in Mengen bis zu 5 Mol-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

Besonders bevorzugt für den Einsatz in Waschmittelformulierungen sind die Reaktionsprodukte, die bei der Oxidation von Homo- und Copolymerisaten der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure erhältlich sind. Die zur Oxidation eingesetzten Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate haben K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise von 10 bis 150. Die K-Werte werden nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 7 jeweils am Natriumsalz der Polymerisate bei einer Konzentration von 1 Gew.-% bestimmt.

Als Oxidationsmittel kommen solche in Frage, die beim Erhitzen allein oder in Gegenwart von

Katalysatoren Sauerstoff freisetzen. Geeignete organische Verbindungen sind allgemein Peroxide, die sehr leicht aktiven Sauerstoff abspalten. Bei niedrigen Temperaturen haben nur Hydroperoxide und Persäuren eine deutlich oxidierende Wirkung, Perester, Diacylperoxide und Dialkylperoxide wirken erst bei höheren Temperaturen.

5 Geeignete Peroxide sind beispielsweise Diacetylperoxid, Isopropylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, Ditertiärbutylperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctanoat, tert.-Butylperethylhexanoat. Bevorzugt sind die preisgünstigen anorganischen Oxidationsmittel, die sich besonders gut für die Oxidation von wäßrigen Lösungen der carboxylgruppenhaltigen Polymeren eignen. Beispielsweise seien genannt Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, 10 Natriumpermanganat, Kaliumchlorat, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumpercarbonat und Natriumpersulfat. Ein besonders bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid. Der Zerfall der Perverbindungen, also die Oxidation, kann durch den Zusatz von Beschleunigern oder Aktivatoren forciert werden. Solche Mischungen aus Perverbindungen und Beschleunigern werden üblicherweise bei der Polymerisation von Monomeren als Redoxkatalysatoren verwendet. Die Beschleuniger oder Aktivatoren sind reduzierend 15 wirkende, aber leicht Elektronen abgebende Stoffe wie beispielsweise tert.-Amine, Sulfinsäuren, Dithionite, Sulfite, α - und β -Ketocarbonsäuren, Glukosederivate sowie Schwermetalle, vorzugsweise in Form löslicher Salze anorganischer oder organischer Säuren oder Komplexe. Namentlich seien genannt Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluidin, Diethylanilin, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Ascorbinsäure, Glukose, Pentaacetylglukose, Ferroammonsulfat, Kupferchlorid, die Acetylacetonate von Eisen, Kupfer, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel 20 und Vanadium.

Die Oxidationsmittel werden, berechnet auf die Polymeren, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, zugesetzt. Die Reduktionsmittel werden, berechnet auf die Oxidationsmittel, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-% angewendet. Die Schwermetallverbindungen setzt man, berechnet als Schwermetall und bezogen auf die Polymeren, in Mengen von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 10 25 ppm ein. oftmals ist es von Vorteil zur Beschleunigung der Reaktion, besonders wenn bei niedrigen Temperaturen gearbeitet wird, den Perverbindungen sowohl Reduktionsmittel als auch Schwermetallverbindung zuzusetzen. Die Reaktionstemperaturen können sich zwischen 20 °C und 150 °C, bevorzugt 50 °C bis 120 °C, bewegen. Manchmal ist es auch vorteilhaft, die Oxidation durch Bestrahlen mit UV-Licht zu beschleunigen, oder auch bei niedrigen Temperaturen und kurzer Zeit zu oxidieren, besonders dann, wenn 30 nur eine Oxidation der im Polymer enthaltenen -S-Gruppen erfolgen soll, ohne daß ein K-Wert-Abbau auftritt. Auch Luft und Sauerstoff kann allein oder in Kombination mit Oxidationsmitteln Verwendung finden.

Die Polymerisate, die einen hohen K-Wert haben, werden bei der Oxidation stark abgebaut, während bei den niedrigmolekularen Polymerisaten nur ein relativ geringer Abbau eintritt. Der Grad des Abbaus der Polymerisate bei der Oxidation kann durch Vergleich der K-Werte des nichtoxidierten Polymerisats mit dem 35 K-Wert des oxidierten Polymerisats leicht ermittelt werden. Beispielsweise wird ein Natriumpolyacrylat vom K-Wert 90 nach Oxidation mit 10 % Wasserstoffperoxid und 8 stündigem Erhitzen bei 98 °C bis auf einen K-Wert vom 28 abgebaut. Dagegen weist ein Natriumpolyacrylat vom K-Wert 28 unter gleichen Reaktionsbedingungen nach Beendigung der Oxidation einen K-Wert von 23 auf.

Um die Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate zu oxidieren, läßt man die Oxidationsmittel entweder auf die pulverförmigen Polymerisate direkt einwirken oder auf Suspensionen der Polymerisate in einem 40 inerten Suspensionsmittel oder auf Lösungen in inerten Lösemitteln. Als Lösemittel für die Polymerisate kommen beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Wasser und Lösungsmittelgemische, die Wasser enthalten, in Betracht. Vorzugsweise wird die Oxidation in wäßrigen Polymerlösungen oder Dispersionen durchgeführt. Bei der Oxidation der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate beobachtet 45 man nicht nur einen Molekulargewichtsabbau der Polymerisate, sondern außerdem die Oxidation von funktionellen Gruppen, beispielsweise von S-Gruppen, die bei der Polymerisation der Monomeren (a) sowie ggf. in Mischung mit den Monomeren (b) bis (d) in Gegenwart von Mercaptoverbindungen als Regler entstehen. Geeignete Mercaptoverbindungen sind beispielsweise Mercaptoethanol, Mercaptopropanole, Mercaptobutanoole, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure, n-Butylmercaptan, 50 tert.-Butylmercaptan und Dodecylmercaptan.

Die durch Oxidation erhältlichen Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate sind hervorragende Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln. Bemerkenswert ist, daß sie gegenüber den nichtoxidierten Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisaten ein unerwartet verbessertes Calciumcarbonatdispergiervermögen besitzen, sowie eine hohe Stabilität in Oxidationsmitteln enthaltenden Reinigern aufweisen. Sie haben 55 beispielsweise in chlorhaltigen Reinigern gegenüber den nichtoxidierten Polymeren eine erhöhte Stabilität. Die durch Oxidation erhältlichen Carboxylgruppen aufweisenden Polymerisate werden in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, bezogen auf die Waschmittelformulierung oder die Reinigungsmittelformulierung, verwendet. Sie können dabei pulverförmig-

gen oder auch flüssigen Formulierungen zugesetzt werden. Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen basieren üblicherweise auf Tensiden und ggf. Buildern. Bei reinen Flüssigwaschmitteln wird meist auf den Einsatz von Buildern verzichtet. Als Tenside eignen sich beispielsweise anionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkansulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole, ferner nichtionische Tenside, wie C₈- bis C₁₂-Alkylphenoethoxylate, C₁₂-C₂₀-Alkanolalkoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert, verestert, acetalisiert und/oder aminiert sein können. Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit besteht darin, daß man die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide mit Isocyanaten umsetzt.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch C₄- bis C₁₈-Alkylglucoside sowie die daraus durch Alkoxylierung erhältlichen alkoxylierten Produkte, insbesondere diejenigen, die durch Umsetzung von Alkylglucosiden mit Ethylenoxid herstellbar sind. Die in Waschmitteln einsetzbaren Tenside können auch zwitterionischen Charakter haben sowie Seifen darstellen. Die Tenside sind im allgemeinen in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.%, am Aufbau der Wasch- und Reinigungsmittel beteiligt.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltene Builder sind beispielsweise Phosphate, z.B. ortho-Phosphat, Pyrophosphat und vor allem Pentanatriumtriphosphat, Zeolithe, Soda, Polycarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, die Salze der genannten Säuren sowie monomere, oligomere oder polymere Phosphonate. Die einzelnen Stoffe werden in unterschiedlichen Mengen zur Herstellung der Waschmittelformulierungen eingesetzt, z.B. Soda in Mengen bis zu 80 %, Phosphate in Mengen bis zu 45 %, Zeolithe in Mengen bis zu 40 %, Nitrilotriessigsäure und Phosphonate in Mengen bis zu 10 % und Polycarbonsäuren in Mengen bis zu 20 %, jeweils bezogen auf das Gewicht der Stoffe, sowie auf die gesamte Waschmittelformulierung. Wegen der Umweltbelastungen, die der Einsatz von Phosphaten mit sich bringt, wird der Gehalt an Phosphaten in Wasch- und Reinigungsmitteln in zunehmendem Maße erniedrigt, so daß Waschmittel heute bis höchstens 25 % Phosphat enthalten oder phosphatfrei sind.

Die oxidierten Polymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Flüssigwaschmittel enthalten üblicherweise als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden, sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen.

Die Waschmittelformulierungen können außerdem als weitere Zusätze Korrosionsinhibitoren, wie Silikate, enthalten. Geeignete Silikate sind beispielsweise Natriumsilikat, Natriumdisilikat und Natriummetasilikat. Die Korrosionsinhibitoren können in Mengen bis zu 25 Gew.% in der Wasch- und Reinigungsmittelformulierung enthalten sein. Weitere übliche Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln sind Bleichmittel, die in einer Menge bis zu 30 Gew.% darin enthalten sein können. Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Perborate oder chlorabgebende Verbindungen, wie Chlorisocyanurate. Eine andere Gruppe von Additiven, die gegebenenfalls in Waschmitteln enthalten sein kann, sind Vergrauungsinhibitoren. Bekannte Stoffe dieser Art sind Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Pfropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyalkylenoxide eines Molekulargewichts von 1000 bis 15 000. Vergrauungsinhibitoren können in Mengen bis zu 5 % in der Waschmittelformulierung enthalten sein. Weitere übliche Zusatzstoffe zu Waschmitteln, die gegebenenfalls darin enthalten sein können, sind optische Aufheller, Enzyme und Parfüm. Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem noch bis zu 50 Gew.% eines Stellmittels, wie Natriumsulfat, enthalten. Die Waschmittelformulierungen können wasserfrei sein bzw. geringe Mengen, z.B. bis zu 10 Gew.% Wasser enthalten. Flüssigwaschmittel enthalten üblicherweise bis zu 80 Gew.% Wasser. Übliche Waschmittelformulierungen sind beispielsweise detailliert in der DE-OS 35 14 364 beschrieben, auf die ausdrücklich hingewiesen wird.

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bestimmt. Dabei bedeutet $K = k \times 10^3$. Die Messungen wurden an 1 %igen wäßrigen Lösungen der Natriumsalze der Polymerisate bei 25 °C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Falls nichts anders bezeichnet, bedeuten die Angaben in 96 Gew.-%.

Beispiele

55

Herstellung der oxidierten Polymerisate

Polymer 1

500 g einer 35 %igen wäßrigen Lösung eines zu 95 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymeren aus Maleinsäure und Vinylmethylether im molaren Verhältnis 1 : 1 vom K-Wert 91 wurde auf ca. 95 ° C
 5 erhitzt. Innerhalb von 8 Stunden dosierte man 117 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid gleichmäßig zu. Anschließend wurde noch 2 Stunden nacherhitzt und dann abgekühlt. Der K-Wert des Polymeren betrug nach der Oxidation 22.

10 Polymer 2

1500 g einer 36 %igen wäßrigen Lösung einer Polyacrylsäure vom K-Wert 99 wurde auf 100 ° C zum schwachen Sieden erhitzt. Innerhalb von 8 Std. dosierte man gleichmäßig 175 g einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt. Es hatte einen Feststoffgehalt von 32 %. Der K-Wert der oxidierten Polyacrylsäure betrug 67.
 15

Polymer 3

750 g eines unter Verwendung von 4,5 % 2-Mercaptoethanol (berechnet auf eingesetzte Acrylsäure) hergestellten Natriumpolyacrylates vom K-Wert 28 wurden in Form einer 45 %igen Lösung in Wasser auf 95 ° C erhitzt und innerhalb von 8 Std. mit 226 g einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden nacherhitzt und dann abgekühlt. Der Feststoffgehalt der Polymerisatlösung betrug 42 %. Das oxidierte Polymere hatte einen K-Wert von 26.
 25

Polymer 4

1,2 kg einer 40 %igen wäßrigen Lösung eines zu 90 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Gopolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure mit einem K-Wert von 64 wurde in einem mit einem Rührer versehenen Autoklaven unter ständigem Durchmischen auf eine Temperatur von 110 ° C unter Druck erhitzt. Innerhalb von 8 Stunden dosierte man kontinuierlich 358 g einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zu. Danach wurde die erhaltene Polymerisatlösung abgekühlt. Der Feststoffgehalt der wäßrigen Lösung betrug 30 %. Das oxidierte Polymere hatte einen K-Wert von 19.
 35

Polymer 5

1,5 kg einer 40 %igen wäßrigen Lösung eines zu 90 % mit Natriumhydroxid neutralisierten Copolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure mit einem K-Wert von 64 wurde mit einer Aufschlämmung von 60 g Natriumperborat in 240 g Wasser versetzt und unter Druck 4 Stunden auf eine Temperatur von 100 ° C erhitzt. Die Lösung wurde danach abgekühlt. Sie hatte einen Feststoffgehalt von 36 %. Der K-Wert des oxidierten Polymerisats betrug 49.
 45

Polymer 6

500 g eines unter Verwendung von 8 % 2-Mercaptoessigsäure (berechnet auf eingesetzte Acrylsäure) hergestelltes Poly-Natriumacrylat vom K-Wert 21 wurden in Form einer 46 %igen wäßrigen Lösung mit 1 ml
 50 einer 0,1 %igen wäßrigen Kupfer-II-chloridlösung versetzt und auf 50 ° C erhitzt. In die Mischung gab man innerhalb von 4 Std. eine Lösung von 37,6 g 30 %igem Wasserstoffperoxid und 50 g Wasser, erhitze das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde nach Beendigung der Wasserstoffperoxidzugabe und kühlte es dann ab. Die wäßrige Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 45 %. Das oxidierte Homopolymerisat wies einen K-Wert von 20 auf.
 55

Polymer 7

1200 g einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure vom K-Wert 60 wurden mit 4,8 g einer 0,1 %igen Kupfer-II-chloridlösung versetzt und auf 80 °C erhitzt. Sobald die Lösung diese Temperatur erreicht hatte, gab man innerhalb von 8 Std. 288 g 50 %iges Wasserstoffperoxid und eine Lösung aus 9,6 g Natriumdisulfit und 70,4 g Wasser
 5 gleichmäßig zu und erhitze das Reaktionsgemisch anschließend noch 1 Stunde auf 80 °C. Man erhielt eine Lösung eines oxidierten Polymeren mit einem Feststoffgehalt von 30 %. Der K-Wert des oxidierten Polymeren betrug 15.

10 Polymer 8

1000 g einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure vom K-Wert 60 wurden mit 14 g einer 0,1 %igen Eisen-II-ammoniumsulfatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung gab man innerhalb von 8 Std. 134 g einer 30
 15 %igen Wasserstoffperoxidlösung, erhitze das Reaktionsgemisch danach noch 1 Std. zum Sieden und kühlte es dann ab. Der Feststoffgehalt der Polymerisatlösung betrug 36 %. Das oxidierte Copolymerisat hatte einen K-Wert von 27.

20 Polymer 9

1000 g einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure vom K-Wert 60 wurden zum Sieden erhitzt und innerhalb von 8 Std. gleichmäßig mit 134 g einer 30 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung und einer Lösung von 8 g Ascorbinsäure in 50 g
 25 Wasser versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Std. zum Sieden erhitzt. Man erhielt eine Lösung eines oxidierten Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 36 %. Der K-Wert des oxidierten Copolymerisats betrug 28.

30 Polymer 10

30 g eines unter Verwendung von 4,5 Gew.-% 3-Mercaptopropionsäure (berechnet auf eingesetzte Acrylsäure) hergestellten Polyacrylats vom K-Wert 29 wurden als 53 %ige wäßrige Lösung mit 0,02 ml einen 0,01 %igen wäßrigen Lösung von Eisen-II-ammoniumsulfat und 2,65 g 30 %igem Wasserstoffperoxid
 35 versetzt. Diese Lösung wurde auf 90 °C erhitzt und 10 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen erhielt man eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 43,7 %. Das oxidierte Homopolymerisat wies einen K-Wert von 29 auf.

40 Polymer 11

1000 g einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisats aus 50 % Acrylsäure und 50 % Maleinsäure vom K-Wert 50 wurden unter Normaldruck zum Sieden erhitzt und innerhalb von 8 Std. gleichmäßig mit 240 g 50 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffper-
 45 oxidzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Std. zum Sieden erhitzt. Die wäßrige Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 32 %. Das oxidierte Copolymerisat wies einen K-Wert von 14 auf.

Polymer 12

1500 g einer 34 %igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen Natriumpolyacrylats vom K-Wert 80 wurden unter Normaldruck auf eine Temperatur von 98 °C erhitzt und bei der angegebenen Temperatur innerhalb von 24 Std. mit 308 g einer 50 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Danach wurde
 55 das Reaktionsgemisch abgekühlt. Es hatte einen Feststoffgehalt von 28 %. Der K-Wert des oxidierten Homopolymerisats betrug 16.

Polymer 13 (Vergleich)

Natriumpolyacrylat vom K-Wert 15, das durch Lösungspolymerisation von Acrylsäure in Wasser unter Verwendung von 12 % 2-Mercaptoethanol erhältlich ist.

5 Polymer 14 (Vergleich)

Natriumpolyacrylat vom K-Wert 40, das durch Lösungspolymerisation von Acrylsäure in Wasser unter Verwendung von 3 % 2-Mercaptoethanol erhältlich ist.

10

Polymer 15 (Vergleich)

Natriumpolyacrylat vom K-Wert 20, das durch Lösungspolymerisation von Acrylsäure in Wasser unter Verwendung von 8 % 2-Mercaptoessigsäure erhältlich ist.

15

Polymer 16 (Vergleich)

20 Natriumsalz eines handelsüblichen Copolymerisats aus 70 % Acrylsäure und 30 % Maleinsäure vom K-Wert 60.

Polymer 17 (Vergleich)

25 Natriumsalz eines handelsüblichen Copolymerisats aus 50 % Acrylsäure und 50 % Maleinsäure vom K-Wert 50.

Anwendungstechnische Beispiele

30

Um die Inkrustierungsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen oxidierten Polymerisate zu testen, wurden die Polymerisate jeweils in zwei unterschiedliche pulverförmige Waschmittel A und B eingearbeitet. Mit diesen Waschmittelformulierungen wurden jeweils Testgewebe aus Baumwollfrotteegewebe gewaschen. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Nach dieser Anzahl von Wäschen wurde der Aschegehalt des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe jeweils veraschte. Je wirksamer das im Waschmittel enthaltene Polymerisat ist, desto geringer ist der Aschegehalt des Testgewebes und desto höher ist die angegebene prozentuale Wirksamkeit, d.h. 0 % Wirksamkeit bedeutet den höchstmöglich erzielbaren Aschegehalt bzw. Inkrustationsaufbau ohne Additiv in der Waschmittelformulierung. 100 % Wirksamkeit bedeutet, daß der Inkrustationsinhibitor eine Ablagerung vollständig verhindert. Das Frotteegewebe zeigte nach den 15 Waschzyklen bei Verwendung von Waschmittel A einen Aschegehalt von 2,5 % und bei Waschmittel B von 2,38 %.

40

Versuchsbedingungen für die Ermittlung der Inkrustierung:

Gerät: Launder-O-Meter der Fa. Atlas, Chicago

Zahl der Waschzyklen: 15

45 Waschflotte: 250 g, wobei das verwendete Wasser 4 mMol Härte pro Liter aufweist (Molverhältnis Calcium zu Magnesium gleich 3 : 1)

Waschdauer: 30 min bei 60 ° C (einschließlich Aufheizzeit)

Waschmitteldosierung: 8 g/l

Frotteetestgewebe: 20 g

50

Waschmittel A (phosphatfrei)

55

12,5 % Dodecylbenzolsulfonat (50 %)

4,7 % C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholpolyglykolether, der 7 Ethylenoxid-Einheiten enthält

2,8 % Seife

25 % Zeolith A

12 % Natriumcarbonat
 4 % Na-Disilikat
 1 % Mg-Silikat
 20 % Natriumperborat
 5 10 % Copolymerisat
 0,6 % Na-CMC
 Rest auf 100 % Natriumsulfat

10 Waschmittel B (phosphatreduziert)

12,5 % Dodecylbenzolsulfonat (50 %)
 4,7 % C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholpolyglykolether der 7 Ethylenoxid-Einheiten enthält
 2,8 % Seife
 15 9,25 % Pentanatriumtriphosphat
 0,7 % Natriumdiphosphat
 0,05 % Natriumorthophosphat
 24 % Zeolith A
 4 % Na-Disilikat
 20 1 % Mg-Silikat
 20 % Natriumperborat
 3 % Polymerisat
 Rest auf 100 % Natriumsulfat

Die Tabelle 1 zeigt die Wirksamkeit der oxidierten Polymeren mit unterschiedlichen K-Werten. Tabelle 2
 25 zeigt die Wirksamkeit der nichtoxidierten Polymeren.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	K-Wert	Wirksamkeit (%) bei Frottee Waschmittel A	Wirksamkeit (%) bei Frottee Waschmittel B
1	12	16,1	83,2	47,4
2	6	19	86,5	69,1
3	8	27	82,4	81,3
4	3	25,5	-	78,3

Tabelle 2:

Vergleichsbeispiel Nr.	Polymer Nr.	K-Wert	Wirksamkeit (%) bei Frottee Waschmittel A	Wirksamkeit (%) bei Frottee Waschmittel B
1	13	15,0	73,4	29,1
2	14	38,0	84,1	76,9
3	15	20,0	81,6	52,2
4	16	60,0	86,4	84,3

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die oxidierten Homopolymeren der Acrylsäure in der
 Wirkung als Inkrustationsinhibitoren besser sind als die nicht oxidierten Homopolymeren bei vergleichbarem
 K-Wert und damit vergleichbarer Molmasse. Weiter ist ersichtlich, daß das oxidierte Copolymerisat der
 Acrylsäure, verglichen mit dem nicht oxidierten Copolymeren, nichts an Wirkung einbüßt, obwohl der K-
 55 Wert des oxidierten Copolymerisats deutlich niedriger liegt als der des nicht oxidierten.

Clay-Dispergierung

Die Entfernung von Partikelschmutz von Gewebeoberflächen wird durch Zusatz von Polyelektrolyten unterstützt. Die Stabilisierung der nach der Ablösung der Partikel von der Gewebeoberfläche entstehenden Dispersion ist eine wichtige Aufgabe dieser Polyelektrolyte. Der stabilisierende Einfluß der anionischen Dispergiermittel ergibt sich dadurch, daß infolge von Adsorption von Dispergiermittelmolekülen auf der Feststoffoberfläche deren Oberflächenladung vergrößert und die Abstoßungsenergie erhöht wird. Weitere Einflußgrößen auf die Stabilität einer Dispersion sind ferner u.a. sterische Effekte, Temperatur, pH-Wert und die Elektrolytkonzentration.

Mit dem im folgenden beschriebenen Clay-Dispergiertest (CD-Test) kann auf einfache Weise die Dispergierfähigkeit verschiedener Polyelektrolyte beurteilt werden.

CD-Test

Als Modell für partikulären Schmutz wird feingemahlener China-Clay SPS 151 benutzt. 1 g Clay wird unter Zusatz von 1 ml einer 0,1 %igen Natriumsalzlösung des Polyelektrolyten in 98 ml Wasser 10 min in einem Standzylinder (100 ml) intensiv dispergiert. Sofort nach dem Rühren nimmt man aus der Mitte des Standzylinders eine Probe von 2,5 ml und bestimmt nach dem Verdünnen mit Wasser auf 25 ml die Trübung der Dispersion mit einem Turbidimeter. Nach 30- bzw. 60minütiger Standzeit der Dispersion werden erneut Proben genommen und wie oben die Trübung bestimmt. Die Trübung der Dispersion wird in NTU (nephelometric turbidity units) angegeben. Je weniger sich die Dispersion während der Lagerung absetzt, um so höher sind die gemessenen Trübungswerte und um so stabiler ist die Dispersion.

Als zweite physikalische Meßgröße wird die Dispersionskonstante τ bestimmt, die das zeitliche Verhalten des Sedimentationsprozesses beschreibt. Da der Sedimentationsprozess annähernd durch ein monoexponentielles Zeitgesetz beschrieben werden kann, gibt τ die Zeit an, in der die Trübung auf $1/e$ -tel des Ausgangszustandes zum Zeitpunkt $t = 0$ abfällt.

Je höher der Wert für τ ist, um so langsamer setzt sich die Dispersion ab.

Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierkapazität (CCDK)

Die Calciumcarbonat-Dispergierkapazität (CCDK) wird dadurch bestimmt, daß man 1 g des Polymerisates in 100 ml destilliertem Wasser löst, bei Bedarf durch Zugabe von 1 g Natronlauge neutral stellt und mit 10 ml 10 %iger Sodalösung versetzt. Die Lösung wird anschließend mit 0,25 m Calciumacetatlösung titriert, wobei pH-Wert und die Temperatur konstant gehalten werden. Der pH-Wert wird entweder durch Zugabe von verdünnter Natronlauge-oder Salzsäurelösung eingestellt. Die Dispergierkapazität wird bei 20 °C und pH 11 sowie bei 80 °C und pH 10 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:

		Clay-Dispergiertest			CCDK bei		
Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Trübung sofort	n. Lagerung		Disp.-konst.	20 ° C	80 ° C
			30 min	60 min			
5	4	680	590	570	211.3	210	480
6	5	640	520	450	144.5	325	295
7	8	670	580	520	208.0	265	210
8	9	690	550	540	132.3	260	175
9	13	720	620	600	200.6	245	230
10	3	680	600	550	239.7	125	140
Vergl. Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Trübung sofort	n. Lagerung		Disp.-konst.	20 ° C	80 ° C
			30 min	60 min			
5	16	640	470	380	97.2	250	275
6	17	670	530	460	128.0	360	355
7	15	700	590	530	175.5	95	40

Die Trübungswerte sind angegeben in NTU (nephelometric turbidity units), die Calciumcarbonatdispergierkapazität (CCDK) in mg Calciumcarbonat pro g Polymer-Natriumsalz.

Die durch oxidativen Abbau erhaltenen Homo- und Copolymeren der Acrylsäure gemäß den Beispielen 5 bis 10 besitzen im Vergleich zu den nicht oxidierten Ausgangsverbindungen (Vergleichsbeispiele 5 bis 7) ein deutlich verbessertes Dispergiervermögen für Clay.

Dies zeigt sich beim Vergleich der gemessenen Trübungswerte (je höher der Meßwert, desto besser die Dispersion) und bei der Betrachtung der Dispersionskonstanten. Diese sind deutlich höher als bei den Vergleichsverbindungen, was eine deutliche Stabilitätszunahme der Dispersion anzeigt. Die CCDK-Werte sind zusätzlich zum Teil verbessert, zumindest aber auch nach dem oxidativen Abbau in der gleichen Größenordnung wie bei dem unbehandelten Homo- oder Copolymer. Vergleicht man Beispiel 8 mit dem nicht oxidierten Ausgangsprodukt (Vergleichsbeispiel 6), so erhält man wiederum durch die Oxidation eine deutliche Verbesserung bei der Dispergierung von Clay, die CCDK fällt etwas ab, liegt aber immer noch im Bereich von gut wirksamen Inkrustierungsinhibitoren.

Bestimmung der Stabilität hypochlorithaltiger Formulierungen

Hypochlorithaltige Formulierungen werden durch niedermolekulare Polyacrylsäuren unter Freisetzung von Chlor destabilisiert. Zur Bestimmung der destabilisierenden Wirkung werden 4 g Polynatriumacrylat in 100 ml einer 1 % Aktivchlor enthaltenden Formulierung gelöst und bei 55 ° C 7 Tage gelagert. Danach wird der Restgehalt an Aktivchlor jodmetrisch ermittelt.

Tabelle 4:

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Aktivchlorgehalt in %	
		sofort	nach Lagerung (relative, bez. auf den Sofortwert)
11	10	99	60,4
Vergl. Beispiel	Polymer Nr.	Aktivchlorgehalt in %	
		sofort	nach Lagerung (relative, bez. auf den Sofortwert)
8	13	65	22,4
9	14	91	44,3
10	15	73	31,4

Vergleicht man Beispiel 11 mit den nicht oxidierten Polymerisaten gemäß der Vergleichsbeispiele 8 - 10, so erhält man durch die Oxidation eine deutliche Verbesserung der Stabilität von Aktivchlor in hypochlorithaltigen Formulierungen.

Die oxidierten Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure vereinigen in sich sowohl gute Inkrustierungsinhibierung, als auch ausgezeichnetes Dispergiervermögen für partikulären Schmutz.

Ansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die erhältlich sind durch Oxydieren von Polymerisaten, die mindestens 10 Mol-% an Carboxylgruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von 8 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 7 am Na-Salz der Polymerisate bei einer Konzentration von 1 Gew.-%) haben, als Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßrigem Medium oxidierte Homo- und/oder Copolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure mit K-Werten von 10 bis 150 einsetzt.

3. Wasch- und Reinigungsmittel, die als wesentlichen Bestandteil jeweils mindestens ein Tensid enthalten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,1 bis 15 Gew.-% an wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymerisaten, die erhältlich sind durch Oxydieren von Polymerisaten, die mindestens 10 Mol-% an Carboxylgruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von 8 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 7 am Na-Salz der Polymerisate bei einer Konzentration von 1 Gew.-%) haben.