

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/063239 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 267/04, C11D 3/37, C08F 222/08, 8/14 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014878 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

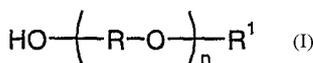
(30) Angaben zur Priorität: 103 01 009.2 13. Januar 2003 (13.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DETERING, Jürgen [DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE). SCHNEIDER, Tanja [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). KLÜGLEIN, Matthias [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81, 67071 Ludwigshafen (DE). BAUM, Pia [DE/DE]; Mark-Aurel-Weg 10, 69469 Weinheim (DE). Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTIALLY ESTERIFIED COPOLYMERS OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES, VINYLAROMATIC COMPOUNDS AND OTHER MONOETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS CONTAINING HETEROATOMS

(54) Bezeichnung: PARTIELL VERESTERTE COPOLYMERE VON MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN DICARBON-SÄUREANHYDRIDEN, VINYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN UND WEITERE HETEROATOME ENTHALTENDEN MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN



(57) Abstract: The invention relates to copolymers which can be obtained by radical polymerisation of (A) at least one monoethylenically unsaturated C4-C8 dicarboxylic acid anhydride, (B) at least one vinylaromatic compound from the group containing styrol and substituted styrols, and (C) at least one monoethylenically unsaturated monomer which contains at least one heteroatom and is different from (A); by partial esterification of the obtained copolymers with (D) alcohol alkoxylates of formula (I) wherein the variables have the following designations: R represents C2-C6 alkylene radicals which can be the same or different for n > 1, R¹ represents C₁-C₃₀ alkyl, and n represents a number between 1 and 200; and as desired, by hydrolysis of the anhydride groups still contained in the copolymers in order to form carboxyl groups. The invention also relates to the use of said copolymers as additives for washing and cleaning products.

(57) Zusammenfassung: Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C4-C8-Dicarbonsäureanhydrid, (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist, und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit (D) Alkoholalkoxylaten der Formel (I) in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R C2-C6-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können; R¹ C₁-C₃₀-Alkyl; n 1 bis 200, sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen, sowie Verwendung der Copolymere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

WO 2004/063239 A1

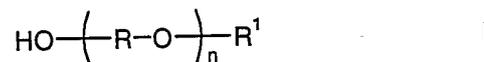
Partiell veresterte Copolymere von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere, die durch radikalische Polymerisation von
- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- 10 (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



- 15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₆-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;
 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl;
 n 1 bis 200,

- 20 sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere als vergrauungsinhibierender sowie waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln, sowie feste und flüssige Waschmittel, die die Copolymere als Zusatz enthalten.

- 25 Beim Waschprozeß unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärwaschwirkung. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom textilen Waschgut. Unter Sekundärwaschwirkung wird die Verhinderung der Effekte verstanden, die durch Wiederablagerung des abgelösten Schmutzes aus der Waschflotte auf das Gewebe zustande kommen. Die Textilien vergrauen zunehmend von Wasch-
- 30 gang zu Waschgang, wobei dieser schleichende Vergrauungsprozeß kaum rückgängig

gemacht werden kann. Um Textilien aus Baumwolle vor Vergrauung zu schützen, werden dem Waschmittel häufig Natriumsalze der Carboxymethylcellulose (CMC) zugesetzt. Auch Polyacrylsäuren und Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere wirken vergrauungsinhibierend. Die Wirkung der genannten Polymere ist jedoch bei tonhaltigem
5 Schmutz nicht zufriedenstellend.

In den EP-A-945 473 und 945 501 werden Ppropfcopolymere von Styrol, Maleinsäureanhydrid und Polyethylenglykolen beschrieben, die als schmutzabweisender Zusatz in Reinigungsformulierungen bzw. Waschmitteln eingesetzt werden.

Aus der US-A-3 485 762 sind Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die Ammoniumsalze eines teilweise mit einem nichtionischen Tensid veresterten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Waschkraftverstärker enthalten.
10

Teilweise mit Polyethylenglykolen veresterte Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind weiterhin auch aus der EP-A-306 449 bekannt, nach der sie als Zementverflüssiger verwendet werden können.

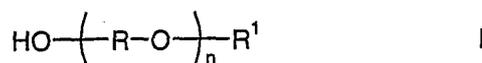
15 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen, vor allem verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen, und sich leicht und stabil in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten lassen.

Demgemäß wurden Copolymere gefunden, die durch radikalische Polymerisation von

- 20 (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäureanhydrid,
 (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
 (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

25 und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₆-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl;
n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

- 5 In der Regel weisen die erfindungsgemäßen Copolymere folgende Zusammensetzung auf: Die Molverhältnisse von (B) zu (A) sowie von (C) zu (A) liegen jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, wobei das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

- 10 Dabei ist für das Molverhältnis von (B) zu (A) ein Bereich von 0,2 : 1 bis 5 : 1 bevorzugt und von 0,3 : 1 bis 3 : 1 besonders bevorzugt.

Das Molverhältnis von (C) zu (A) liegt vorzugsweise bei 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere bei 0,1 : 1 bis 3 : 1.

Das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) beträgt bevorzugt 10:1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 1.

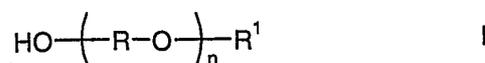
- 15 Als Monomer (A) werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als Beispiele seien im einzelnen Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid genannt. Bevorzugt sind dabei Itaconsäureanhydrid und insbesondere Maleinsäureanhydrid.
- 20 Als vinylaromatische Monomere (B) kommen Styrol und substituierte Styrole, wie Alkylstyrole, insbesondere C₁-C₄-Alkylstyrole, z.B. Methylstyrole und Ethylstyrole, Styrolsulfonsäuren und deren Salze und halogenierte Styrole, insbesondere Chlorstyrole, zum Einsatz, wobei unsubstituiertes Styrol ganz besonders bevorzugt ist.
- 25 Als Monomer (C) sind eine Reihe von monoethylenisch ungesättigten, mindestens ein Heteroatom aufweisenden Verbindungen geeignet. Die Heteroatome, z.B. Stickstoff- oder Sauerstoffatom, können dabei in die Kohlenstoffkette eingebaut sein oder in Form einer funktionellen Gruppe, z.B. einer Carboxyl-, Ester-, Amid- oder Cyanogruppe, vorliegen.
- Als Beispiele für besonders geeignete Monomere (C) seien genannt:
- 30 - monoethylenisch ungesättigte C₃-C₅-Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure;

- 5 - C₁-C₂₂-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, insbesondere (Meth)Acrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, iso-Bornyl-, Cetyl-, Palmityl- und Stearyl(meth)acrylat, basische Ester dieser Carbonsäuren, insbesondere Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylat und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)acrylat, sowie deren Salze, und Ester mit Methylpolyalkylenglykolen, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylate mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 5000;
- 10 - (Meth)Acrylamide, wie (Meth)Acrylamid, N-(C₁-C₁₂-Alkyl)- und N,N-Di(C₁-C₄-alkyl)-(meth)acrylamide, wie N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-tert.-Butyl-, N-tert.-Octyl- und N-Undecyl(meth)acrylamid, deren Ethoxylierungsprodukte, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylamide mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 5000, und basische Amide dieser Carbonsäuren, insbesondere N,N-(Di-C₁-C₃-alkyl)amino-C₂-C₆-alkyl(meth)acrylamide, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylamid und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)acrylamid;
- 15 - Vinylester von C₂-C₃₀-, insbesondere C₂-C₁₄-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinylaurat;
- 20 - Vinyl-C₁-C₃₀-alkylether, insbesondere Vinyl-C₁-C₁₈-alkylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinyl-iso-propylether, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, Vinyl-2-ethylhexylether und Vinyloctadecylether;
- N-Vinylamide und N-Vinyllactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam;
- 25 - Allylalkoholalkoxylate der Formel H-(O-R')_m-O-CH₂-CH=CH₂ (R': lineares oder verzweigtes C₂-C₇-Alkyl, bevorzugt Ethylen oder Propylen; m: 1 bis 500, bevorzugt 2 bis 300);
- 30 - vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin und N-Vinyl-2-methylimidazolin;
- Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Bevorzugte Monomere (C) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)Acrylsäureester und -amide, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylamid, Vinylalkylether, insbesondere Vinyl-n-butylether und Vinyl-iso-butylether, N-Vinylamide, insbe-

sondere N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon, und vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, insbesondere 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

Als Veresterungskomponente (D) werden Alkoholalkoxylate der Formel I



5 eingesetzt.

R bedeutet dabei lineares oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen, vorzugsweise Ethylen, Propylen oder Butylen. Die Reste R können für n > 1 gleich oder verschieden sein. Verschiedene Reste R können blockweise oder statistisch angeordnet sein.

R¹ steht für lineares oder verzweigtes C₁-C₃₀-Alkyl.

10 n bedeutet schließlich 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50.

Beispiele für besonders geeignete Komponenten (D) sind:

- einseitig mit Methylendgruppen verschlossene Polyethylenglykole der Formel I, in der n 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100 und besonders bevorzugt 4 bis 50 bedeutet;
- 15 - einseitig mit Methylendgruppen verschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000;
- einseitig mit Methylendgruppen verschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000;
- 20 - alkoxylierte C₂-C₃₀-Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, z.B.

- 25 C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C₁₃-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C₁₀-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C₁₀-Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C₉C₁₁-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,

$C_{13}C_{15}$ -Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,
 C_4C_8 -Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind partiell mit den Alkoholalkoxylaten I verestert. Im allgemeinen sind 5 bis 80%, bevorzugt 10 bis 65%, besonders bevorzugt 20 bis 50%, der enthaltenen Carboxylgruppen verestert.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine Anhydridgruppen, d.h. nicht veresterte Anhydridgruppen werden zu Carboxylgruppen hydrolysiert. Die Hydrolyse kann mit Wasser oder vor allem mit wäßrigen Basen erfolgen, wodurch die Carboxylgruppen in die entsprechenden Salze überführt werden.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Copolymere betragen üblicherweise 6 bis 200, insbesondere 10 bis 100 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25°C in Wasser und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder lösungsmittelfrei durch Massepolymerisation der Monomere (A), (B) und (C) und anschließende partielle Veresterung mit (D) sowie gewünschtenfalls Hydrolyse erfolgen.

Als Lösungsmittel kommen dabei polare, gegenüber den Säureanhydriden (A) inerte Lösungsmittel in Betracht, z.B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C, innerhalb von 0,5 bis 12 h, bevorzugt 1 bis 8 h und besonders bevorzugt 1 bis 5 h.

Die Polymerisation wird bei allen Verfahren mit Hilfe von Polymerisationsinitiatoren ausgelöst. Als Polymerisationsinitiatoren kommen dabei sämtliche in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Redoxinitiatoren und Azoverbindungen, wie Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxid, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere (A), (B) und (C), eingesetzt.

Die Veresterung der Copolymere mit dem Alkoholalkoxylat (D) kann in inerten Lösungs- oder Quellungsmitteln, wie Aceton, Methylketon, Tetrahydrofuran, Toluol, Xylol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, oder in Masse durchgeführt werden. Die Menge an (D) wird dabei so gewählt, daß nur eine partielle Veresterung der Copolymer-
5 re eintritt. Die Veresterung kann durch Zusatz von Katalysatoren, insbesondere sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern, beschleunigt werden. Nach der Veresterung werden die Lösungsmittel - sofern sie verwendet werden - aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei Bedarf werden die erhaltenen partiell veresterten
10 Copolymere in Wasser unter Zusatz von Basen gelöst. Hierbei werden noch vorhandene Anhydridgruppen hydrolysiert und in Carboxylatgruppen überführt. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine und Alkanolamine. Der pH-Wert der so erhaltenen Copolymer-Lösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 10 und vorzugsweise 5 bis 8.

15 Besonders vorteilhaft wird das Alkoholalkoxylat (D) selbst als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Copolymerisation von (A), (B) und (C) verwendet. Nach erfolgter Copolymerisation kann die Umsetzung mit (D) durch Temperaturerhöhung und/oder Zugabe von Katalysatoren gestartet bzw. vervollständigt werden. Die beim Einsatz
20 anderer Lösungsmittel erforderliche Lösungsmittelabtrennung, z.B. durch Abdestillieren, entfällt hierbei. Bei dieser Vorgehensweise können auch zu einem geringen Anteil Pfropfprodukte der Reaktionspartner entstehen.

Es ist auch möglich, die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymere zunächst zu hydrolysieren, so daß sämtliche Anhydridgruppen als Carboxylgruppen vorliegen, und dann die Veresterung mit (D) nach bekannten Methoden durchzuführen. Bevorzugt
25 wird jedoch die oben beschriebene Arbeitsweise.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Copolymere auch dadurch erhältlich, daß man (A) und (D) zunächst zu monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diestern umsetzt und diese dann mit (B) und (C) copolymerisiert, wobei man die Reaktion so führt, daß
30 5 bis 80% der im erfindungsgemäßen Copolymer enthaltenen Carboxylgruppen verestert vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich vorteilhaft als Zusatz für Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie Geschirrspül- und Haushaltsreiniger, und Waschmittel.

35 Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich dabei insbesondere durch folgende vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, die sie für den Einsatz in Waschmitteln besonders geeignet machen: Sie dispergieren Schmutzpartikel hervorragend und ver-

hindern so während des Waschens eine Wiederablagerung des Schmutzes auf dem Gewebe. Sie beugen damit einer Vergrauung der Textilien vor. Außerdem verbessern sie die Primärwaschkraft sowohl von flüssigen als auch von festen Waschmitteln. Dies gilt besonders für partikuläre Anschmutzungen, aber auch hydrophobe, öl- und fetthaltige Gewebeanschmutzungen werden leichter entfernt. Zudem lassen sie sich problemlos in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten. Dabei ist hervorzuheben, daß Stabilität und Homogenität der Flüssigwaschmittel durch die erfindungsgemäßen Copolymere nicht beeinträchtigt werden. Unerwünschte Phasenbildungen und Ausfällungen werden auch bei längerer Lagerung nicht beobachtet.

10 Gegenstand der Erfindung sind demgemäß auch Waschmittelformulierungen, die die erfindungsgemäßen Copolymere als Zusatz enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere können dabei in Form der freien Säuren oder in partiell oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden.

15 Erfindungsgemäße feste Waschmittelformulierungen enthalten insbesondere folgende Komponenten:

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,
 - (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
 - (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
 - 20 (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
 - (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- 25

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittelformulierungen können in Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Tablettenform vorliegen.

30 Erfindungsgemäße flüssige Waschmittelformulierungen haben vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker
- 10 und/oder Alkanolamine und
- (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Als nichtionische Tenside (b) eignen sich dabei vor allem:

- 15 - Alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymere vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.
- 20 - Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenoethoxylate, die C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.
- Alkylpolyglucoside, die C₈-C₂₂, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.
- N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

25 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

- Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C₉C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- 30 - Sulfatierte alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂, vor-

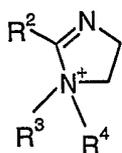
zugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.

- 5
- Lineare C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
 - Alkansulfonate, insbesondere C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate.
 - Seifen, wie die Na- und K-Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

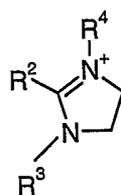
10 Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind dabei z.B. Alkalimetallionen, wie Natrium, Kalium und Lithium, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- 15
- C₇-C₂₅-Alkylamine;
 - N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C₇-C₂₅-alkyl)ammoniumsalze;
 - mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇-C₂₅-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
 - Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind;
 - Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliumsalze der Formeln II oder III



II



III

20

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R² C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl;

R³ C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁-C₄-alkyl;

R⁴ C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl oder ein Rest R²-(CO)-X-(CH₂)_p- (X: -O- oder -NH-;

25

p: 2 oder 3),

wobei mindestens ein Rest R^2 C_7 - C_{22} -Alkyl ist.

Als anorganische Builder eignen sich insbesondere:

- 5 - Kristalline und amorphe Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie vor allem Zeolithe: Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere die Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist.
- 10 - Kristalline Silikate, wie insbesondere Disilikate und Schichtsilikate, z.B. δ - und β - $Na_2Si_2O_5$. Die Silikate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, bevorzugt sind die Na-, Li- und Mg-Silicate.
- Amorphe Silikate, wie Natriummetasilikat und amorphes Disilikat.
- 15 - Carbonate und Hydrogencarbonate: Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.
- Polyphosphate, wie Pentanatriumtriphosphat.

Als organische Cobuilder eignen sich vor allem:

- 20 - Niedermolekulare Carbonsäuren, wie Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure, z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxyddibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Aminopolycarbonsäuren, z.B. Nitrilotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und
- 25 Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.
- Oligomere und polymere Carbonsäuren, wie Homopolymere von Acrylsäure und Asparaginsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder C_2 - C_{22} -Olefinen, z.B. Isobuten oder langkettigen α -Olefinen, Vinyl- C_1 - C_8 -alkylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)Acrylsäureester von C_1 - C_8 -Alkoholen und Styrol. Bevorzugt sind die Homopolymere der Acrylsäure und
- 30 Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, wie Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat, und Percarbonsäuren, wie Phthalimidopercaprionsäure.

- 5 Als Bleichaktivatoren eignen sich z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

- 10 Geeignete Farbübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo-, Co- und Pfropfpolymeren von 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymeren des 4-Vinylpyridins eignen sich als Farbübertragungsinhibitoren.

- 15 Waschmittelinhaltsstoffe sind im übrigen allgemein bekannt. Detaillierte Beschreibungen sind z. B. in den WO-A-99/06524 und 99/04313; in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304, zu finden.

Beispiele

I. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren

Copolymeren 1 bis 9

- 20 108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) wurden in x_1 g (x_2 mol) des Alkoholalkoxylats (D) gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 2 h 6 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in einer geringen Teilmenge des Alkoholalkoxylats (D), und eine Lösung von y_1 g (y_2 mol) des Monomeren (C) in z_1 g (z_2 mol) Styrol langsam zugetropft.
- 25 Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 h bei 150°C gerührt. Das entstandene Öl wurde in 500 g Wasser aufgenommen, und die Lösung wurde mit Natronlauge auf pH 6-7 eingestellt.

- 30 Es wurden 30 bis 45 gew.-%ige dünnviskose Polymerlösungen erhalten. Die K-Werte der hergestellten Copolymeren wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 761-774 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% bestimmt.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

- D1: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 500
 5 D2: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1000
 D3: Ethoxylierter $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)

Tabelle 1

Copolymer	x_1 g (x_2 mol)	D	y_1 g (y_2 mol)	Monomer C	z_1 g (z_2 mol)	K-Wert
1	550 (1,10)	D1	12 (0,14)	Acrylsäure	100 (0,96)	36
2	550 (1,10)	D1	11 (0,11)	n-Butylvinylether	102 (1,00)	13
3	550 (1,10)	D1	50 (0,12)	Allylalkoholethoxylat (10 mol EO/mol)	102 (1,00)	20
4	550 (1,10)	D1	28 (0,28)	Methylmethacrylat	86 (0,84)	25
5	550 (1,10)	D1	12 (0,11)	N-Vinylpyrrolidon	102 (1,00)	43
6	550 (0,55)	D2	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	51
7	560 (1,10)	D3	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	48
8	550 (1,10)	D1	79 (1,10)	Acrylsäure	115 (1,12)	51
9	1100 (1,10)	D2	159 (2,20)	Acrylsäure	229 (2,20)	43

Copolymere 10 bis 14

- 10 a) Herstellung der Vorprodukte

a1) Vorprodukt VP1 für Copolymere 10 bis 12:

- 15 194 g (2,11 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexan bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 900 g Xylol gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4 h parallel ein Gemisch aus 220 g (2,16 mol) Styrol und 158 g (2,20 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 4 g Di-tert.-Butylperoxid in 36 g Xylol zugegeben.

Nach einstündigem Nachrühren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

- 20 Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 15,9 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

a2) Vorprodukt VP2 für Copolymere 13 und 14:

228 g (2,32 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexan bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 1100 g Xylol gelöst und unter Stickstoff und Rühren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4 h parallel ein Gemisch aus 230 g (2,25 mol) Styrol und 1300 g (18,06 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 12 g Di-tert.-Butylperoxid in 140 g Xylol zugegeben.

Nach einstündigem Nachrühren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 24,2 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

b) Umsetzung der Vorprodukte zu den Copolymeren

Zur Herstellung der Copolymere 10 bis 14 wurden jeweils ein Gemisch aus den Vorprodukten VP1 bzw. VP2 und x mol des Alkoholalkoxylats (D) pro mol Maleinsäureanhydrid unter Stickstoff und Rühren auf 170°C erhitzt.

Nach vierstündigem Rühren bei 170°C und Abkühlen auf 50°C wurde das erhaltene Öl mit Natronlauge dispergiert. Das Molverhältnis Natronlauge zu (Maleinsäureanhydrid + Acrylsäure) betrug 0,6 : 1,0, so daß 30 bis 40 gew.-%ige Dispersionen der Copolymere mit einem pH-Wert von 6 bis 7 erhalten wurden.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

- D2: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1000
- D3: Ethoxylierter $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)
- D4: Statistisches Butylpolyalkylenglykol-Mischpolymerisat (EO : PO im Gewichtsverhältnis 1 : 1) mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1000
- D5: $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (5 mol PO/mol, 5 mol EO/mol)
- D6: $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (12 mol EO/mol, 3 mol PO/mol)

Tabelle 2

Copolymer	Vorprodukt	x mol/mol MSA	Alkoholalkoxylat	K-Wert
10	VP1	0,75	D4	32
11	VP1	0,75	D5	35
12	VP1	1,0	D3	29
13	VP2	1,0	D2	43
14	VP2	1,0	D6	36

II. Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Waschmitteln

5 Primär- und Sekundärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Copolymere wurde bestimmt.

Für die Waschversuche wurden drei feste Waschmittelformulierungen (WM 1 bis 3) und 2 flüssige Waschmittelformulierungen (WM 4 und 5) verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 wiedergegeben ist. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

10 Tabelle 3

	WM 1	WM 2	WM 3	WM 4	WM 5
Inhaltsstoffe	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
lineares Alkylbenzolsulfonat	5,0	0,8	7,0		
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylsulfat		12,0		26,7	6,1
C ₁₂ -Fettalkoholsulfat x 2 EO				7,1	
C ₁₃ C ₁₅ -Oxoalkohol x 7 EO	5,0	4,7	7,0		
C ₁₂ C ₁₄ -Fettalkohol x 7 EO				6,0	26,0
Seife	1,4	0,4	0,8		
Kokosfettsäure				5,0	14,3
Kaliumhydroxid				1,4	5,4
Natriumcitrat x 2 H ₂ O		5,0	10,0	2,1	4,1
Zeolith A	30,0	15,0			
Schichtsilikat SKS 6		14,0			
Natriumcarbonat	12,0		20,0		1,4
Natriumhydrogencarbonat		9,0			
Natriummetasilikat x 5 H ₂ O	3,6				
Natriumdisilikat			5,0		
Dinatriumtetraborat				2,2	

Natriumperboratmonohydrat	20,0				
Natriumpercarbonat		18,0	15,0		
Tetraacetylenhendiämin	6,0	4,5	4,0		
Methylpropylglykol				10	
Ethanol					2
Natriumsulfat	7,0	3,2	25,0		
Magnesiumsilikat		0,8			
Wasser	auf 100				

Tabelle 4

Waschbedingungen	
Gerät	Laundry-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 min bei 40°C
Waschmitteldosisierung	4,5 g/l
Wasserhärte	3 mmol/l Ca : Mg : HCO ₃ 4 : 1 : 8
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Waschcyclen	1
Copolymerzugabe	2,5 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige WM
Prüfgewebe	5,0 g Baumwollgewebe 221 (gebleicht, Flächengewicht 132 g/m ²)
	5,0 g Mischgewebe 768 (65:35 PES:BW, gebleicht, Flächengewicht 155 g/m ²)
Schmutzgewebe	10 g Baumwollgewebe 290 (Körperware, gebleicht, Flächengewicht 193 g/m ²), angeschmutzt mit einer 1:1:1-Mischung aus 3 Tonsorten (Na/Al-Silikatanteil des Schmutzgewebes 4,53 Gew.-%)
Tonsorten	Niederahrer rotbrennender Ton 178/RI Hessischer braunbrennender Manganton 262 Gelbbrennender Ton 158/G alle Fa. Jäger KG, Hilgert, Deutschland

- 5 Zur Ermittlung der Primärwaschwirkung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 290
		Remission in %
ungewaschen		16,3
WM 1	ohne	21,9
WM 1	Copolymer 4	24,4
WM 1	Copolymer 7	23,8
WM 1	Copolymer 12	25,0
WM 2	ohne	22,0
WM 2	Copolymer 2	24,0
WM 2	Copolymer 5	24,9
WM 4	ohne	21,2
WM 4	Copolymer 1	23,0
WM 4	Copolymer 4	23,5
WM 4	Copolymer 7	22,9
WM 5	ohne	21,3
WM 5	Copolymer 2	22,8
WM 5	Copolymer 4	23,3
WM 5	Copolymer 14	23,9

5 Zur Ermittlung der Sekundärwaschwirkung wurde die Vergrauung der weißen Prüfge-
webe durch Weißgradbestimmung vor und nach der Wäsche mit einem Photometer
der Fa. Datacolor (Elrepho 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Je höher der
Abfall im Weißgrad ist, desto stärker ist die Vergrauung des Gewebes und umgekehrt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768
		Remission in %	Remission in %
ungewaschen		83,2	84,9
WM 1	ohne	55,2	55,4
WM 1	Copolymer 1	59,9	60,5
WM 1	Copolymer 4	61,0	61,9
WM 1	Copolymer 5	60,9	61,1
WM 1	Copolymer 6	59,2	61,0
WM 1	Copolymer 8	63,1	61,8
WM 1	Copolymer 9	62,4	61,2
WM 1	Copolymer 12	60,8	61,2
WM 2	ohne	54,3	55,5
WM 2	Copolymer 1	60,5	60,6
WM 2	Copolymer 2	60,1	59,7
WM 2	Copolymer 3	59,6	61,1
WM 2	Copolymer 10	60,7	60,2
WM 2	Copolymer 11	59,3	58,5
WM 3	ohne	51,4	52,1
WM 3	Copolymer 1	55,5	54,2
WM 3	Copolymer 8	57,5	58,1
WM 3	Copolymer 13	56,9	56,5
WM 4	ohne	48,4	54,8
WM 4	Copolymer 1	59,5	60,6
WM 4	Copolymer 4	56,6	59,3
WM 4	Copolymer 5	58,0	60,1
WM 4	Copolymer 6	60,3	58,9
WM 4	Copolymer 8	57,4	57,4
WM 4	Copolymer 9	58,4	56,9
WM 5	ohne	53,4	46,7
WM 5	Copolymer 2	59,5	54,9
Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768

		Remission in %	Remission in %
WM 5	Copolymer 4	59,2	58,0
WM 5	Copolymer 5	29,3	55,3

Zur Beurteilung der Stabilität der Copolymere in unterschiedlichen Flüssigwaschmittel-
formulierungen wurde jeweils 1 Gew.-% Copolymer in das Flüssigwaschmittel einfor-
muliert und eine visuelle Beurteilung hinsichtlich Phasenseparation, Trübung, Inkomp-
5 atibilitäten, usw. vorgenommen.

Die Stabilitätstests wurden mit den flüssigen Waschmittelformulierungen WM 4 und 5
durchgeführt.

In Tabelle 7 sind die visuellen Beurteilungen nach 4 Wochen Lagerung bei 40°C zu-
sammengestellt.

10 Tabelle 7

Copolymer	WM 4	WM 5
ohne	klar	klar
Copolymer 2	klar	klar
Copolymer 3	klar	klar
Copolymer 4	Schlieren	klar
Copolymer 5	klar	klar
Copolymer 8	klar	klar
Copolymer 9	klar	klar
Copolymer 13	klar	klar

Patentansprüche

1. Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

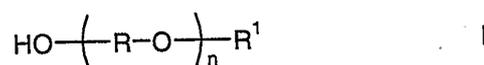
(A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäureanhydrid,

5 (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und

(C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit

10 (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₆-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl;

15 n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen.

20 2. Copolymere nach Anspruch 1, bei denen die Molverhältnisse von (B) zu (A) und von (C) zu (A) jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 liegen und das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, bei denen 5 bis 80% der enthaltenen Carboxylgruppen verestert sind.

4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die noch enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen hydrolysiert sind.

25 5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als Monomer (A) Maleinsäureanhydrid enthalten.

6. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, die als Monomer (B) Styrol enthalten.

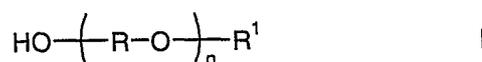
7. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Monomer (C) (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäureester oder -amide, Vinylalkylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin enthalten.
8. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz zu
5 Wasch- und Reinigungsmitteln.
9. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln.
10. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln.
- 10 11. Waschmittelformulierungen, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz enthalten.
12. Feste Waschmittelformulierungen, enthaltend
- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,
- 15 (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
- 20 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- 25 wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.
13. Flüssige Waschmittelformulierungen, enthaltend
- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler,
10 Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Partiell veresterte Copolymere von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

Zusammenfassung

- 5 Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von
- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- 10 (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,
- und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit
- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 15 R C₂-C₆-Alkylreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;
 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl;
 n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen,

- 20 sowie Verwendung der Copolymere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F267/04 C11D3/37 C08F222/08 C08F8/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 945 473 A (NAT STARCH CHEM INVEST ;PEACH STATE LABS INC (US)) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application paragraph '0047!; claim 1; example 5 ---	1-13
A	EP 0 945 501 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application claim 1; example 4 ---	1-13
A	US 3 485 762 A (GOWER BOB G ET AL) 23 December 1969 (1969-12-23) cited in the application claim 1; example 1 ---	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
29 April 2004	10/05/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Krail, G	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14878

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29 August 1984 (1984-08-29) page 12, line 26-38; claims 1,9; example 1 page 5, line 43 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14878

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0945473	A	29-09-1999	AT 255627 T	15-12-2003
			AU 2122599 A	07-10-1999
			AU 2126899 A	28-10-1999
			CA 2266255 A1	24-09-1999
			CA 2266303 A1	24-09-1999
			DE 69913227 D1	15-01-2004
			EP 0945501 A1	29-09-1999
			EP 0945473 A1	29-09-1999
			JP 11310795 A	09-11-1999
			JP 2000001521 A	07-01-2000
			US 6075093 A	13-06-2000
			US 6211299 B1	03-04-2001
			EP 0945501	A
AT 255627 T	15-12-2003			
AU 2122599 A	07-10-1999			
AU 2126899 A	28-10-1999			
CA 2266255 A1	24-09-1999			
CA 2266303 A1	24-09-1999			
DE 69913227 D1	15-01-2004			
EP 0945501 A1	29-09-1999			
EP 0945473 A1	29-09-1999			
JP 11310795 A	09-11-1999			
JP 2000001521 A	07-01-2000			
US 6211299 B1	03-04-2001			
US 3485762	A	23-12-1969		
EP 0116930	A	29-08-1984	DE 3305637 A1	23-08-1984
			AT 21254 T	15-08-1986
			CA 1223883 A1	07-07-1987
			DE 3460407 D1	11-09-1986
			EP 0116930 A1	29-08-1984
			ES 8500965 A1	01-02-1985
			JP 59161407 A	12-09-1984
			US 4559159 A	17-12-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14878

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F267/04 C11D3/37 C08F222/08 C08F8/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 945 473 A (NAT STARCH CHEM INVEST ;PEACH STATE LABS INC (US)) 29. September 1999 (1999-09-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0047!; Anspruch 1; Beispiel 5 ---	1-13
A	EP 0 945 501 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29. September 1999 (1999-09-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 4 ---	1-13
A	US 3 485 762 A (GOWER BOB G ET AL) 23. Dezember 1969 (1969-12-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1 --- ---	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. April 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10/05/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Krail, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14878

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich <u>unter Angabe</u> der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29. August 1984 (1984-08-29) Seite 12, Zeile 26-38; Ansprüche 1,9; Beispiel 1 Seite 5, Zeile 43 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14878

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0945473	A	29-09-1999	AT	255627 T	15-12-2003
			AU	2122599 A	07-10-1999
			AU	2126899 A	28-10-1999
			CA	2266255 A1	24-09-1999
			CA	2266303 A1	24-09-1999
			DE	69913227 D1	15-01-2004
			EP	0945501 A1	29-09-1999
			EP	0945473 A1	29-09-1999
			JP	11310795 A	09-11-1999
			JP	2000001521 A	07-01-2000
			US	6075093 A	13-06-2000
			US	6211299 B1	03-04-2001
			EP 0945501	A	29-09-1999
AT	255627 T	15-12-2003			
AU	2122599 A	07-10-1999			
AU	2126899 A	28-10-1999			
CA	2266255 A1	24-09-1999			
CA	2266303 A1	24-09-1999			
DE	69913227 D1	15-01-2004			
EP	0945501 A1	29-09-1999			
EP	0945473 A1	29-09-1999			
JP	11310795 A	09-11-1999			
JP	2000001521 A	07-01-2000			
US	6211299 B1	03-04-2001			
US 3485762	A	23-12-1969			
EP 0116930	A	29-08-1984	DE	3305637 A1	23-08-1984
			AT	21254 T	15-08-1986
			CA	1223883 A1	07-07-1987
			DE	3460407 D1	11-09-1986
			EP	0116930 A1	29-08-1984
			ES	8500965 A1	01-02-1985
			JP	59161407 A	12-09-1984
			US	4559159 A	17-12-1985