11 Veröffentlichungsnummer:

0 215 251 Δ2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 86110543.5

(51) Int. Cl.4: C11D 3/37

2 Anmeldetag: 30.07.86

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

- (3) Priorität: 08.08.85 DE 3528460
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.03.87 Patentblatt 87/13
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

7) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)

② Erfinder: Denzinger, Walter Wormser Landstrasse 65 D-6720 Speyer(DE)

Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.

Weinheimer Strasse 46 D-6703 Limburgerhof(DE) Erfinder: Trieselt, Wolfgang, Dr.

Alwin-Mittasch-Platz 1 D-6700 Ludwigshafen(DE) Erfinder: Klahr, Erhard, Dr.

lm Zinkig 84

D-6700 Ludwigshafen(DE) Erfinder: Hettche, Albert, Dr.

Kleiststrasse 12 D-6717 Hessheim(DE)

- Solution Verwendung von neutralisierten und/oder amidierten Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisaten in Waschmitteln.
- © Verwendung von Homopolymerisaten der Acrylsäure und der Methacrylsäure Copolymerisaten aus Acrylsäure und Methacrylsäure sowie von Copolymerisaten, die als wesentliche Bestandteile
- (a) eine ethylenisch ungesättigte Dicar-Nonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und
- (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Hydroxy-C₂-bis C₄-alkylester von ethylenisch unin gesättigten C₃-bis C6-Carbonsäuren einpolymerisiert

enthalten, mit einem Molekulargewicht - (Gewichtsmittel) der Homo-und Copolymerisate für die freien Säuren von 5 000 bis 500 000, in neutralisierter oder amidierter Form, wobei die Carboxylgruppen der Homo-und Copolymerisate jeweils partiell oder vollständig mit Aminen der Formel



0 215 251

in der

 $R^{\tau} = C_1$ -bis C_{18} -Alkyl,

 $R = C_8$ -bis C_{18} -Alkyl oder R^1 -O- CH_2 - $(CH_2)_n$ -

 R^2 , $R^3 = H$, C_1 -bis C_{12} -Alkyl und

n = 1 bis 3,

 R^3 außerdem noch -(CH₂-CH-0) - $\begin{matrix} & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{matrix}$

 $R^4 = H$, CH_3 , C_2H_5 und m = 1 bis 3

bedeuten,

neutralisiert sind und/oder zu 5 bis 50 % als Amide vorliegen, die sich von primären und sekundären Aminen der Formel I ableiten, als vergrauungsinhibierender und die Primärwaschwirkung fördernder Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in einer Menge, jeweils bezogen auf die Feststoffe, von 0.5 bis 10 Gew. -%.

Verwendung von neutralisierten und amidierten, Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisation als Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln

5

10

Aus der US-PS 3,706,672 sind im wesentlichen phosphatfreie Waschmittel bekannt, die als Hauptbestandteile ein Detergens und als Gerüststoff Alkali-oder Ammoniumpolyacrylat in einer Menge von etwa 10 bis 40 %, bezogen auf die Gesamtmischung, als Gerüststoff enthalten. Die Ammoniumsalze der Homopolymerisate leiten sich beispielsweise von Methylamin und Triethylamin ab. Derartige Gerüstsubstanzen verleihen den Waschmitteln zwar ein hohes Sequestrierungsvermögen, besitzen jedoch keine vergrauungsinhibierende Wirkung.

1

Aus der EP-PS 25 551 ist die Verwendung von Copolymerisaten, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure einpolymerisiert enthalten, als Phosphatersatzstoff in Waschmitteln bekannt. Die Copolymerisate werden vorzugsweise als Natrium-oder Ammoniumsalz eingesetzt. Die Salze dieser Copolymerisate leisten zwar einen Beitrag zur Primärwaschwirkung eines Waschmittels und stellen sehr wirksame Inkrustierungsinhibitoren dar, leisten jedoch keinen Beitrag zur Vergrauungsinhibierung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln zur Verfügung zu stellen, der die Polyphosphate in Waschmitteln ganz oder teilweise zu ersetzen vermag bzw. die Primärwaschwirkung üblicher Waschmittel unterstützt und außerdem über eine ausreichenden inkrustierungsinhibierende und vergrauungsinhibierende Wirkung verfügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Homopolymerisaten der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymerisaten aus Acrylsäure und Methacrylsäure sowie von Copolymerisaten, die als wesentliche Bestandteile

- (a) 10 bis 70 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und
- (b) 90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder eines Hydroxy-C₂-bis C₅-alkylesters einer ethylenisch ungesättigten C₃-bis C₅-Carbonsäure einpolymerisiert enthalten, mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der Homo-und Copolymerisate für die freien Säuren von 5 000 bis 500 000, in neutralisierter oder amidierter Form, wobei die Carboxylgruppen der Homo-und Copolymerisate jeweils partiell oder vollständig mit Aminen der Formel

25

in der

 $R = C_s$ -bis C_{1s} -Alkyl oder R^1 -O-C H_2 -(C H_2) $_n$ -

n = 1 bis 3

³⁵ $R^{\tau} = C_{\tau}$ -bis $C_{\tau a}$ -Alkyl,

(I).

 R^2 , $R^3 = H$, C_1 -bis C_{18} -Alkyl und

 $R^4 = H, CH_3, C_2H_5$ und

m = 1 bis 3

bedeuten.

neutralisiert sind und/oder zu 5 bis 50 % als Amide vorliegen, die sich von primären und sekundären Aminen der Formel I ableiten, als vergrauungsinhi-

bierender und die Primärwaschwirkung fördernder Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in einer Menge, jeweils bezogen auf die Feststoffe, von 0,5 bis 10 Gew,-%.

Homopolymerisate der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind bekannt. Sie werden beispielsweise durch Polymerisieren von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren sowie gegebenen-

falls Polymerisationsreglern bei Temperaturen von 50 bis 150°C hergestellt. Bei Temperaturen oberhalb 100°C ist es erforderlich, die Polymerisation in Druckapparaturen durchzuführen. Die Molekulargewichte der gemäß Erfindung zu verwendenden Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren betragen 5 000 bis 500 000 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 10 000 bis 300 000. Ebenso kann man Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, die die beiden Monomeren in beliebigem Verhältnis enthalten können, erfindungsgemäß einsetzen. Der Molekulargewichtsbereich der Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure entspricht demjenigen der Homopolymerisate.

Zur Lösung der obengestellten Aufgabe sind insbesondere Copolymerisate geeignet, die als wesentliche Bestandteile

 a) 10 bis 70 Gew. -% einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und

b) 90 bis 30 Gew. -% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder enes Hydroxy-C2-bis -C6-alkylesters einer ethylenisch ungesättigten C3-bis C5-Carbonsäure. einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe der Prozentangaben immer 100 beträgt, und die ein Molekulargewicht nach dem Gewichtsmittel von 5 000 bis 500 000, vorzugsweise 10 000 bis 200 000 aufweisen. Die Copolymerisate werden durch Copolymerisieren mindestens eines Monomeren aus der Gruppe a) mit mindestens einem Monomeren aus der Gruppe b) nach bekannten Verfahren hergestellt, vgl. AU-Anmeldung 70 571/81. Bei den ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt Maleinsäure, sich beispielsweise um Itaconsäure, Fumarsäure. Aconitsäure, konsäure, Citrakonsäure und Methylenmalonsäure. Vorzugsweise enthalten die gemäß Erfindung zu Copolymerisate Einheiten von verwendenden Maleinsäure und/oder Itaconsäure einpolymerisiert. Die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren können auch in der Anhydridform der Copolymerisation unterworfen werden. So ist es beispielsweise besonders einfach, Maleinsäureanhydrid mit den Monomeren der Gruppe b) und gegebenenfalls anderen Monomeren der Copolymerisation zu unterwerfen. Die dabei in Abwesenheit von Wasser entstehenden Maleinsäureanhydrid-Einheiten enthaltenden Copolymerisate hydrolysieren in wäßrigem Medium sehr leicht zu den entsprechenden Maleinsäure-Einheiten enthaltenden Copolymerisaten, die anschließend mit Aminen zu den Salzen der Maleinsäure-Einheiten enthaltenden Copolymerisate oder auch -wenn man die Umsetzung in Abwesenheit von Wasser vornimmt -zu den Amiden umgesetzt werden können.

Die Copolymerisate enthalten als Komponente b) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder eines Hydroxy--C₆-alkylesters einer ethylenisch gesättigten C₃-bis C₅-Carbonsäure einpolymerisiert. Geeignete Hydroxyalkylester erhält man, indem man ethylenisch ungesättigte C₃-bis C₅-Carbonsäuren mit C2-bis C6-Alkandiolen umsetzt. Als Alkandiole kommen in Betracht Glykol, Propandiol-1.3. Propandiol-1.2 sowie Gemische der Propandiole, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3 und Butandiol-2,3 sowie Gemische der isomeren Butandiole, Pentandiol-1,5 sowie Hexandiol-1,6. Geeignete Hydroxyalkylester sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyhexylacrylate. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Acrylsäure als Monomer der Gruppe b) sowie von Mischungen aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und Hydroxyethylacrylat bzw. Hydroxypropylacrylate. Diese Monomeren können in jedem beliebigen Verhältnis mit den Monomeren der Komponenten a) copolymeri siert werden. Sofern man mindestens 2 Monomere der Gruppe b) bei der Copolymerisation einsetzt, so enthalten diese Mischungen vorteilhaft 5 bis 70 % Acrylsäure und 95 bis 30 Gew.-% eines Hydroxyalkylesters einer ethylenisch ungesättigten C3-bis C5-Carbonsäure einpolymerisiert. Außer den Hydroxyalkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure eignen sich als Monomer der Gruppe b) auch die Hydroxyalkylhalbester und Ester der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Die Monomeren der Gruppe b) sind zu 90 bis 30, vorzugsweise 80 bis 40 Gew.-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

Die Copolymerisate können gegebenenfalls dadurch modifiziert werden, daß man bei der Polymerisation bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren a) und b), an Monomeren der Gruppe c) einpolymerisiert, zu denen beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Styrol gehören. Aus dieser Gruppe von Monomeren werden vorzugsweise 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Das Molekulargewicht der Copolymerisate aus den Monomeren a) und b) und gegebenenfalls c) beträgt nach dem Gewichtsmittel 5 000 bis 500 0000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 10 000 bis 200 000.

Die oben beschriebenen Homo-und Copolymerisate werden mit Aminen der Formel I

50

in der

 $R^1 = C_1$ -bis C_{1g} -Alkyl

 $R = C_8$ -bis C_{18} -Alkyl oder R'-0- CH_2 - $(CH_2)_n$ -,

 R^2 , $R^3 = H$, C_1 -bis C_{18} -Alkyl und

n = 1 bis 3, vorzugsweise 1,

$$R^3$$
 außerdem noch -(CH₂-CH-0)- , | m, R⁴

20

30

40

50

 $R^4 = H$, CH_3 , C_2H_5 und

m = 1 bis 3, vorzugsweise 1,

bedeuten, partiell oder vollständig neutralisiert oder partiell durch Umsetzung mit den primären und sekundären Aminen der allgemeinen Formel I in die Amide umgewandelt. Geeignete Amine der Formel I sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, 6-Methyl-2-heptylamin, 2-Ethylhexylamin, Tridecylamin, Mono-(C₁₂/C₄)-amin, Palmitylamin, Stearylamin, Tridecyloxypropylamin, Isopentyloxypropylamin, n-Butyloxypropylamin, Stearyloxyethylamin, N-Methyl-N-tridecylamin, Dimethyltridecylamin, Stearyloxypropylamin, Di-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, Di-2-methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Ethoxypropylamin, 3-(2-Ethylhexoxy)propylamin, Di-n-octylamin, Di-isononylamin, Di-isotridecylamin, Tri-n-octylamin, Triisooctylamin, Triisodecylamin, 3-Isononyloxypropylamin.

Vorzugsweise verwendet man diejenigen Amine der Formel I, in denen der Substituent R eine C₁₀-bis C₁₆-Alkylgruppe bedeutet und die Substituenten R² und R³ für Wasserstoff oder eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe stehen.

Die oben beschriebenen Carboxylgruppen enthaltenden Homo-und Copolymerisate werden jeweils partiell oder vollständig mit Aminen der Formel I neutralisiert. Sofern die Copolymerisate in Form wäßriger Lösungen vorliegen, fügt man ein Amin der Formel I entweder direkt oder gelöst in Wasser hinzu. Falls die Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate als Pulver vorliegen, trägt man sie in Wasser ein und fügt anschließend die Amine der Formel I zu. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man ein pulverförmiges carboxylgruppenhaltiges Polymerisat und ein Amin der Formel I gleichzeitig in Wasser einträgt, wobei dann die Neutralisation erfolgt. Umgekehrt ist es auch

möglich, eine wäßrige Lösung bzw. eine wäßrige Dispersion eines Carboxvlgruppen enthaltenden Polymerisats zu einem Amin der Formel I oder einer wäßrigen Lösung des Amins der Formel 1 zuzusetzen. Die Menge an Amin der Formel I wird so gewählt, daß die Carboxylgruppen der Polymerisate vollständig oder teilweise damit neutralisiert sind. Der Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen der Polymerisate beträgt 1 bis 100 %, vorzugsweise 20 bis 100 %. Bei der Neutralisation der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate mit den Aminen der Formel I erhält man entweder klare Lösungen, trübe Lösungen oder wäßrige Dispersionen. Die unterschiedliche Löslichkeit der neutralisierten bzw. partiell neutralisierten Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate hat dabei praktisch keinen Einfluß auf die Wirksamkeit dieser Produkte in Waschmitteln. Wenn man die Polymerisate nur teilweise mit den Aminen der Formel I neutralisiert, kann man -sofern es zur Verbesserung der Löslichkeit der Produkte gewünscht ist außerdem noch Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder C₁-bis C₄-Alkylamine, Ethanolamin oder Triethanolamin bis zu einer vollständigen Neutralisierung der Copolymerisate verwenden. Die Lösungen bzw. Dispersionen der mit den Aminen der Formel I partiell oder vollständig neutralisierten Homo-oder Copolymerisate können direkt in Waschmittel eingearbeitet bzw. auch aus den wäßrigen Lösungen isoliert werden, indem man das Wasser verdampft und den Rückstand in Form eines Pulvers Waschmittelformulierungen zusetzt.

Die Amide der oben beschriebenen Homo-und Copolymerisate erhält man, indem man sie unter Ausschluß von Wasser mit primären oder sekundären Aminen der Formel I umsetzt, wobei man die Menge an Amin der Formel I so wählt, daß 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 % der Carboxylgruppen der Homo-und Copolymerisate in das entsprechende Amid umgewandelt werden. Die Ami-

15

20

30

45

dierung kann beispielsweise in inerten Lösemitteln, wie Xylol, Toluol oder Tetrahydrofuran, Dioxan oder Methyl-tert.-butylether bei Temperaturen von 20 bis 140, vorzugsweise 40 bis 80°C vorgenommen werden. Als Amine der Formel I kommen für die Amidierung jedoch nur primäre und sekundäre Amine in Betracht. Für die Amidierung bedeutet in der allgemeinen Formel I der Rest R² vorzugsweise C₁-bis C₄-Alkyl, während der Substituent R³ für Wasserstoff steht. Vorzugsweise verwendet man für die Amidierung primäre Amine in der R = C₁₀-bis C₁₅-und R², R³ = H bedeuten bzw. sekundäre Amine der Formel I, in denen R = C₁₀-bis C₁₅-und R² eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe darstellt.

Die Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate werden vorzugsweise aus Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid als Komponente a) und den Verbindungen b) hergestellt, weil Maleinsäureanhydrid mit den primären bzw. sekundären Aminen der Formel I in glatter Reaktion das Säureamid bildet.

in der

 $R = C_x$ -bis C_{1x} -Alkyl oder R^1 -O = CH_2 -(CH_2)₀-

n = 1 bis 3

 $R^1 = C_1$ -bis C_{12} -Alkyl,

 $R_2 = H$, C_1 -bis C_{18} -Alkyl und

 $R^3 = H$

bedeuten.

Geeignete Monomaleinamide sind beispielsweise N-(Isopentyloxypropyl)-monomaleinamid, N-(Tridecyloxypropyl)-monomaleinamid, N-(n-Butyloxypropyl)-monomaleinamid und N-(Isopropyloxypropyl)-monomaleinamid.

Die oben beschriebenen Homo-und Copolymerisate, die durch Umsetzung mit den Aminen der Formel I in die neutralisierte bzw. amidierte Form umgewandelt worden sind, werden als vergrauungsinhibierender und die Primärwaschwirkung fördernder Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in einer Menge, jeweils bezogen auf die Feststoffe, von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% verwendet. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Salze bzw. Amide können in Form der wäßrigen Lösung, als wäßrige Dispersion oder auch als Pulver in Wasch-und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Sie unterstützen die Primärwa-

Bei der Amidierung von Carboxylgruppen enthaltenden Homo-und Copolymerisaten der oben beschriebenen Art mit den Aminen der Formel I erhält man in Abhängigkeit von der Arbeitsweise Amide bzw. Mischungen aus den entsprechenden Amiden und den neutralisierten carboxylgruppenhaltigen Polymerisaten. Aus den tertiären Aminen der Formel I bilden sich selbstverständlich nur die Salze der hydrolisierten carboxylgruppenhaltigen Polymerisate.

Erfindungsgemäß zu verwendende Säureamide können jedoch auch dadurch erhalten werden, daß man Amide aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und primären oder sekundären Aminen der Formel I der Copolymerisation mit den Monomeren b) und gegebenenfalls c) unterwirft. Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Amide von Copolymerisaten aus den Komponenten a) und b) Monomaleinamide, die sich von Aminen der Formel II ableiten,

(II).

schwirkung und Sekundärwaschwirkung üblichen Waschmitteln und Reinigungsmitteln und können außerdem als teilweiser oder vollständiger Ersatz von Polyphosphaten in Waschmitteln verwendet werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden mit Aminen der Formel I neutralisierten bzw. amidierten Homo-und Copolymerisate eignen sich besonders zur Herstellung von Waschmitteln Basis von Tensiden, Gerüststoffen Nitrilotriessigsäure, (Polyphosphaten, Zeolithen, Soda und Silikaten) sowie Bleichmitteln -(Perboraten) und gegebenenfalls üblichen Zusätzen (z.B. Entschäumern, Parfum, optischen Aufhellern, Enzymen) und Füllstoffen wie Natriumsulfat. Derartige Waschmittel sind entweder phosphatfrei oder enthalten bis höchstens 25 Gew.-% Polyphosphat, gerechnet als Natriumtripolyphosbezogen auf die gesamte schmittelformulierung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden mit den Aminen der Formel I neutralisierten bzw. amidierten Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate sind in den Waschmitteln in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, vorhanden und bewirken neben einer Unterstützung der Primärwaschwirkung eine Inkrustierungsinhibierung und gleichzeitig Vergrauungsinhibierung des Textilguts. Diese Waschmittel haben eine besondere Weißwaschwirkung und schützen außerdem das gewaschene weiße Material vor einer Vergrauung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen haben somit die Wir-

30

35

40

kung, daß sie das Schmutzablösen von den verschmutzten Textilmaterialien verbessern, dennoch aber selbst bei höherer Schmutzbelastug in der Waschflotte das Wiederablagern des Schmutzes auf das textile Material weitgehend verhindern. Von besonderer technischer Bedeutung ist dabei, daß die vergrauungsinhibierende Wirkung nicht nur gegenüber reiner Baumwolle, sondern in beachtlichem Ausmaß auch bei den weitverbreiteten Baumwoll-Polyester-Mischungen eintritt.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 1 %iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 gemessen, sofern nicht ein anderes Lösungsmittel angegeben ist. In allen Fällen bedeutet $K = k \bullet 10^3$.

Die Bestimmung der Molekulargewichte - (Gewichtsmittel) der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate erfolgte durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit wäßrigen Elutionsmitteln. Die Eichung der Trennsäulen wurde mit Polystyrolsulfonaten vorgenommen, die ein engverteiltes Molekulargewicht hatten und von der Firma Pressure Chem. Comp. bezogen wurden. Die so erhaltenen Werte wurden auf die Molekulargewichte von Polynatriumacrylat nach dem universellen Eichprinzip von BENOIT (J. Chim. Phys. 63 (1966) 1507) unter Verwendung der Meßdaten von SPATORICO und BEYER (J. Appl. Polym. Sci. 19 (1975) 2933) umgerechnet.

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Additive 1 bis 8

In einem 4 I fassenden Reaktor aus Glas, der mit einem Rückflußkühler, Rührer und Stickstoffeinleitung versehen war, wurden 750 Teile Xylol, 4,29 Teile Polyethylvinylether von K-Wert 50 (bestimmt in Cyclohexanon bei 25°C) als 70 %ige Lösung in

Toluol und 375 Teile Maleinsäureanhydrid in einem schwachen Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 80 bis 85°C erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden man eine Lösung von 300 Maleinsäureanhydrid in 300 Teilen Xylol und gleichzeitig damit aber innerhalb eines Zeitraums von 3 Stunden 825 Teile Acrylsäure zu und dosierte über einen Zeitraum von insgesamt 4 Stunden eine Lösung von 12 Teilen tert.-Butylperethylhexanoat in 300 Teilen Xvlol zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird der Reaktorinhalt zum Sieden erhitzt (133°C). Sobald die Siedetemperatur erreicht ist, fügt man im Verlaufe einer Stunde Lösung von 12 Ditertiärbutylperoxid in 150 Teilen Xylol zu, erhitzt das Reaktionsgemisch anschließend noch 1 Stunde zum Sieden und läßt es dann abkühlen. Man erhält ein Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure in Form einer schwachviskosen, fein körnigen Suspension. Der K-Wert des Copolymeren beträgt 42. Die Suspension besitzt einen Feststoffgehalt von 49,9 % und wird zur Herstellung der Additive 1 bis 9 mit den in Tabelle 1 angegebenen Aminen umgesetzt. Das Copolymerisat hat ein Molekulargewicht nach dem Gewichtsmittel von 45 000.

Für die Herstellung der Additive 1 bis 9 legt man jeweils 200 Teile der oben beschriebenen Suspension in einem 500 ml Kolben vor, der mit einem Rührer und einem Stickstoffein-und -auslaß versehen ist. Die Suspension wird gerührt und auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man jeweils die in der Tabelle 1 angegebenen Amine zu. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 70°C gerührt und anschließend mit der ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Menge an Wasser versetzt. Danach entfernt man die Suspensionsmittel (Xylol und Toluol) bei 110°C durch Einleiten von Wasserdampf. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Dispersion der Additive 1 bis 9, deren Feststoffgehalte ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben sind.

45

50

Tabelle 1

Additiv	Additív Aminzusatz !		H ₂ 0-Zusatz	Festoff-		
Nr.	Teil	9		gehalt (%)		
1	51	Tridecylamin	128	32,6		
2	27,8	Tridecylamin	128	24,8		
3	74.2	Tridecylamin	128	31,4		
4	29,6	2-Ethylhexylamin	96	42,6		
5	61,9	Stearylamin	146	33,3		
6	73,1	Mono-(C12/C14)-amin	96	60,6		
7	120,3	Stearyloxypropylamin	96	23,2		
8	94,4	Tridecyloxypropylami	n 246	32,4		

Additive 9 bis 11

In dem oben beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 750 Teile Xylol. 4,29 Teile des oben angegebenen Polyethylvinylethers und 250 Teile Maleinsäureanhydrid vorgelegt und im schwachen Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden gibt man bei dieser dann Temperatur 200 Maleinsäureanhydrid und gleichzeitig damit jedoch über einen Zeitraum von 3 Stunden 1 050 Teile Acrylsäure und innerhalb eines Zeitraums von 4 Stunden kontinuierlich eine Lösung von 12 Teilen tert.-Butylperethylhexanoat in 300 Teilen Xylol zu. Der Reaktorinhalt wird dann zum Sieden erhitzt, innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 12 Teilen Ditertiärbutylperoxid in 150 Teilen Xylol versetzt und danach noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Man erhält eine feinkörnige

Suspension eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure von K-Wert 52. Das Molekulargewicht nach dem Gewichtsmittel beträgt 75 000. Die Suspension hat einen Feststoffgehalt von 49.9 %.

Die Additive 9 bis 11 werden erhalten, indem man jeweils 200 Teile der oben beschriebenen Suspension in einem 500 ml-Kolben unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre von 70°C erhitzt und innerhalb einer Stunde mit den in Tabelle 2 angegebenen Aminen in der dort ebenfalls angegebenen Menge versetzt. Nach Zugabe der Amine wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden auf 70°C erhitzt und dann nach Zugabe der in der Tabelle 2 angegebenen Wassermenge durch Einleiten von Wasserdampf vom Suspensionsmittel befreit. Man erhält jeweils eine Dispersion, deren Feststoffgehalt in der Tabelle 2 ebenfalls angegeben ist. Die Additive 10 und 11 wurden zusätzlich noch mit 50 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2

Additiv	Aminzusatz	H ₂ O-Zusatz	NaOH	Festoff- gehalt (%)	
Nr.	Teile	Teile	50%ig		
			Teile		
9	85,2 Stearylamin	146	-	28,4	
10	60,9 Mono-(C ₁₂ /C ₁₄)-amin	96	83	33,5	
11	39,6 6-Methyl-2-heptylamin	96	88	30,0	

35

Additiv 12

In einem Glaskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitung versehen ist, werden 60 Teile Wasser, 12 Teile Maleinsäureanhydrid, 10 Teile Natriumhydroxid

20

25

35

und 116 Teile N-(Isopentoxypropyl)-monomaleinamid vorgelegt, zum Sieden erhitzt und dann innerhalb von 5 Stunden mit einer Lösung von 72 Teilen Acrylsäure und 72 Teilen Wasser versetzt. Zusammen mit der Zugabe der Acrylsäure dosiert man zum Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von insgesamt 6 Stunden eine Lösung von 6,7 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid und 2 Teilen Natriumpersulfat in 70 Teilen Wasser zu und erhitzt das Reaktionsgemisch nach Abschluß der Initiatorzugabe noch 1 Stunde zum Sieden. Danach neutralisiert man mit 50 %iger wäßriger Natronlauge und läßt das Reaktionsgemisch abkühlen. Man erhält eine klare, rötlichbraune viskose Lösung eines Feststoffgehalts von 44,3 %. Der K-Wert des Copolymerisats beträgt 17,4, das Molekulargewicht nach dem Gewichtsmittel 10 000.

Additiv 13

In einem Polymerisationsgefäß, das mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitung ausgestattet werden 60 Teile Wasser. 10 Maleinsäureanhydrid, 9 Teile Natriumhydroxid und 134 Teile N-(Tridecyloxypropyl)-monomaleinamid vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Sobald die Mischung zu sieden beginnt, gibt man innerhalb von 5 Stunden eine Lösung von 56 Teilen Acrylsäure in 72 Teilen Wasser zu und getrennt davon innerhalb eines Zeitraums von 6 Stunden eine Lösung von 6,7 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid und 2 Teilen Natriumpersulfat in 70 Teilen Wasser. Das Reaktionsgemisch wird dann noch 1 Stunde zum Sieden ernitzt und dann mit 70 Teilen 50 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert und mit 150 Teilen Wasser verdünnt. Die so erhaltene gelbe, schwachtrübe Lösung hat einen Feststoffgehalt von 31,8 %. Das Copolymerisat hat einen K-Wert von 44,8 und ein Molekulargewicht nach dem Gewichtsmittel von 50 000.

Additiv-14

In einem Kolben, der mit Rückflußkühler, Rührer, Stickstoffeinlaß sowie Dosiervorrichtungen versehen ist, werden 60 Teile Wasser, 20 Teile Maleinsäureanhydrid, 14,7 Teile Natriumhydroxid

und 100 Teile N-(n-Butyloxypropyl)-monomaleinamid vorgelegt, darin zum Sieden erhitzt und innerhalb von 5 Stunden mit einer Lösung von 123,7 Teilen Acrylsäure in 72 Teilen Wasser und separat davon innerhalb von 6 Stunden mit einer Lösung von 7,6 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid und 2 Teilen Natriumpersulfat in 70 Teilen Wasser versetzt. Nach beendeter Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt, anschließend durch Zugabe von 100 Teilen 50 %iger wäßriger Natronlauge neutralisiert. Man erhält eine rötlichbraune, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 44,4 %. Das Copolymerisat aus Maleinsäure und Acrylsäure hat einen K-Wert von 20,2 und ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 11 000.

Anwendungsbeispiele

Es werden die aus der Tabelle 3 ersichtlichen Waschmittelformulierungen 1 bis VI hergestellt, bei denen es sich um phosphatreduzierte bzw. im Fall der Formulierung III um eine phosphatfreie Waschmittelformulierung handelt. Die Effekte, die mit diesen Waschmittelformulierungen erzielt werden, sind in den nachfolgenden Tabellen zum Vergleich mit erfindungsgemäßen Formulierungen angegeben. Kombiniert man jedoch die bekannten Formulierungen zusätzlich mit 2 bis 3 Gew.-% der erfindungsgemäß einzusetzenden Additive, z.B. der Additive 1 bis 14, und führt dann Waschversuche mit den so modifizierten Waschmittelformulierungen I bis VI durch, so wird bei der Primärwaschwirkung eine Erhöhung bis zu 7 Punkten für den Weißgrad auf WFK-Schmutzgewebe gemessen, womit die beträchtliche Steigerung der primären Waschwirkung dokumentiert wird. Die gute sekundäre Waschwirkung der modifizierten schmittelformulierungen I bis VI wird mit Hilfe der gleichen Versuche belegt, bei denen nämlich nicht angeschmutzte Baumwolle, Baumwolle-Polyester-Gewebe und Polyester-Gewebe nach 5 Wäschen zusammen mit WFK-und EMPA-Gewebe weit weniger angeschmutzt werden, wenn die erfindungsgemäßen Additive den Waschmittelformulierungen I bis VI enthalten sind.

Die Waschmittelformulierungen I bis VI sind in Tabelle 3 angegeben.

50

Tabelle 3

Formulierungs-Beispiel	I	II	III	IV	٧	VI
W.MKomponente	·····					
					_	_
Alkylbenzolsulfonat	5	6	6	6	5	6
Fettalkoholethoxylat + 11 E0	3	2	3	5	3	4
Kokosfettseife	3	3	3	3	3	3
Penta-natriumtriphosphat	20	20	-	20	10	10
Nitrilotrinatriumacetat	5	-	5	-	3	10
Polyacrylsäure	3	-	-	-	2	-
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere	-	3	4	1,6	1	5
Zeolith A	-	10	20	-	5	-
Soda	-	-	10	-	-	-
Phosphonate vom Typ Hydroxyethan-	-	-	0,5	-	0,5	1
diphosphonsaure						
Na-Silikat	6	5	6	10	6	7
Mg-Silikat	1	1	1	1	1	1
Na-Perborat	20	15	20	20	15	15
Pentaacetylglucose	3	-	4	-	2	3
Tetraacetylethylendiamin	-	4	-	-	-	-
Carboxymethylcellulose/Hydroxypro- pylmethylcellulose	0,8/0,2	-	-	-	-	-
Vinylacetat-Vinylpyrrolidon-Copoly- mer nach DE-OS 32 06 883	-	0,5	0,5	-	-	-
Ethylendiamintetraessigsäure	-	-	-	0,2	-	-
Stellmittel: Natriumsulfat	27	27	14	30	40	32
Rest auf 100 %: Wasser						

Für die Prüfung der Wirkungsweise der Waschmittel wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Prüfgerät: Wasserhärte:

Flottenmenge:

Flottenverhältnis: Versuchstemperatur:

Versuchsdauer: Waschmitelkonzentration:

Anzahl der Wäschen:

Launder-o-meter

3.5 mmol/l (Ca:Mg = 80 : 20)

250 ml 1:10 35 - 60°C

30 min (mit Aufheizzeit)

8 g/l

Prüfgewebe:

- 5 g Polyester (PES) (1)
 5 g Mischgewebe Polyester/Baumwolle (PES/BW) (2)
 10 g Frottegewebe (3)
 + 2.5 g WFK-Baumwoll-Standardschmutzgewebe *)
 + 2.5 g Pigment-Schmutzgewebe **)
- *) Nr. 10 C, erhältlich bei der WFK-Testgewebe GmbH, Adlerstr. 44,D 4150 Krefeld
- **) eigene Herstellung. Das Gewebe enthält die gleichen Pigmentschmutzanteile wie das WFK-Gewbe Nr. 10 C, jedoch keine Fettbestandteile.

Anstelle der beiden Schmutzgewebe kann auch das EMPA-Schmutzgewebe 101 der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt in St. Gallen/Schweiz oder das WFK-Schmutzgewebe 10 D verwendet werden.

Die Schmutzgewebelappen wurden nach jeder Wäsche gemessen und durch frische ersetzt. Die Vergrauung der drei Testgewebe wurde nach der 5. Wäsche durch Messung der Remission bestimmt. Der Weißgrad des ungewaschenen WFK-Gewebes 10 C betrug 40, der Weißgrad des

ungewaschenen WFK-Gewebe 10 D betrug 42,5, der Weißgrad des ungewaschen en Pigmentschmutzgewebes betrug 30, der Weißgrad des ungewaschenen EMPA-Gewebes 101 betrug 17,5.

Tabelle 4 zeigt die verschiedene Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Additive bei Anwendung der Waschmittelformulierung IV und verschiedener Schmutzgewebe.

Tabelle 5 zeigt die Wirkung des Additivs 3 bei den Waschmittelformulierungen I-III, V und VI unter Verwendung der Schmutzgewebekombination WFK 10 C/Pigmentschmutzgewebe.

30

25

35

40

45

50

Tabelle 4

Beispiel		Additiv	Menge	Waschmit-	Primärwaschwirkung		Vergrauung		
		Nr.	[7]	telformu-	WFK 10 C	Pigment	PES	PES/Bw	Вw
		.		lierung					
Vergleich	1		1	IV	50	52	48	51	75
Vergleich	2	HPMC ²	0,5	IV	50	51	66	64	79
1		1	2	IV	67	50	52	61	80
2		2	2	IV	64	51	50	58	80
3		3	2	IV	64	50	58	64	80
4		6	2	IV	57	53	64	66	80
5		8	2	IV	58 ·	53	60	62	81
6		11	2	IV	61	53	54	_ 55	80
7		12	2	IV	53	52	53	60	8 1
8		13	2	IV	54	53	54	57	82
9		1 4	2	IV	54	54	52	56	82
					EMP	A 101			
Vergleich	3	CMC ¹	1	IV	4	2	67	73	8 1
Vergleich	4	HPMC ²	0,5	IV	3	9	56	63	78
10		1	2	IV	4	8	71	75	82
11 .		2	2	IV	5	0	69	74	81
12		3	2	IV	4	6	72	75	82
13		13	2	IA	4	5	73	75	8 1
	-				WKF	10 D			
Vergleich	5	CMC ¹	1	IV	7	1	50	59	82
Vergleich	6	HPMC ²	0,5	IV	6	9	73	72	83
14		1	2	IV	7:	3	59	64	83
15	-	3	2	IA	7	2	62	71	83
16		6	2	IV	7	1	66	73	83
17		8	2	IV	7	2	59	68	83
18		11	2	IV	7	1	55	65	83
19		13	2	IV	7	2	57	65	83

¹ CMC = Na-Carboxymethylcellulose

² HPMC = Hydroxypropylmethylcellulose

Tabelle 5

Vergleich	Bei	spiel	Waschmit-	chwirkung	Vergrauung			
			telformu- lierung	WFK 10 C	Pigment	PES	PES/Bw	Bw
7	-	ohne Zusatz	I	62	40	60	67	79
-	20	2% Additiv 3	I	65	43	64	71	80
8	-	ohne Zusatz	ΙΙ	60	37	57	62	78
-	21	2% Additiv 3	ΙΙ	62	42	60	66	79
9	-	ohne Zusatz	III	60	40	65	62	78
-	22	2% Additiv 3	III	61	41	69	67	79
10	-	ohne Zusatz	٧	58	37	36	4 5	74
-	23	2% Additiv 3	٧	62	42	43	55	78
11	-	ohne Zusatz	VI	60	40	40	49	74
-	24	2% Additiv 3	VI	62	42	43	57	78

25

Ansprüche

1. Verwendung von Homopolymerisaten der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymerisaten aus Acrylsäure und Methacrylsäure sowie von Copolymerisaten, die als wesentliche Bestandteile

(a) 10 bis 70 Gew. % einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und

(b)90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder eines Hydroxy- C_2 -bis C_6 -alkylesters einer ethylenisch ungesättigten C_3 -bis C_5 -Carbonsäure einpolymerisiert enthalten,

mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der Homo-und Copolymerisate für die freien Säuren von 5 000 bis 500 000, in neutralisierter oder amidierter Form, wobei die Carboxylgruppen der Homo-und Copolymerisate jeweils partiell oder vollständig mit Aminen der Formel

R-N R²

(I),

in der

 $R = C_s$ -bis C_{1s} -Alkyl oder R_1 -O-C H_2 -(C H_2) $_n$ -

n = 1 bis 3.

 $R^{\tau} = C_1$ -bis C_{12} -Alkyl,

 R^2 , $R^3 = H$, C_1 -bis C_{12} -Alkyl und

 $R^4 = H, CH_3, C_2H_5$ und

m = 1 bis 3

bedeuten,

neutralisiert sind und/oder zu 5 bis 50 % als Amide vorliegen, die sich von primären und sekundären Aminen der Formel I ableiten, als vergrauungsinhi-

bierender und die Primärwaschwirkung fördernder Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in einer Menge, jeweils bezogen auf die Feststoffe, von 0,5 bis 10 Gew.-%.

2. Verwendung nach Anspruch 1, <u>dadurch ge-kennzeichnet</u>, daß man Homopolymerisate der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht -

30

40

45

50

(Gewichtsmittel) für die freie Säure von 5 000 bis 500 000 in partiell oder vollständig mit Aminen der Formel I neutralisierter Form einsetzt.

- 3. Verwendung nach Anspruch 1, <u>dadurch ge-kennzeichnet</u>, daß man Copolymerisate einsetzt, die als wesentliche Bestandteile
- (a)10 bis 70 Gew.-% Maleinsäure und/oder Itaconsäure

(b)90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacylat

Hydroxyethyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat einpolymerisiert enthalten, in Form der freien Säuregruppen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 10 000 bis 200 000 haben und partiell oder vollständig mit Aminen der Formel I neutralisiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 1, <u>dadurch ge-kennzeichnet</u>, daß man Copolymerisate einsetzt, die als wesentliche Bestandteile

(a)10 bis 70 Gew.-% Maleinsäure und

(b)90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat,

Hydroxypropylacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat einpolymerisiert enthalten, in Form der freien Säuregruppen ein Molekulargewicht -(Gewichtsmittel) von 10 000 bis 200 000 haben und deren freie Säuregruppen zu 10 bis 35 % mit primären oder sekundären Aminen der Formel I in das entsprechende Amid umgewandelt sind.

5. Verwendung nach Anspruch 1, <u>dadurch ge-kennzeichnet</u>, daß man Copolymerisate einsetzt, die als wesentliche Bestandteile

(a)10 bis 70 Gew.-% Maleinsäure und

(b)90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

einpolymerisiert enthalten, in Form der freien Säuregruppen ein Molekulargewicht -(Gewichtsmittel) von 10 000 bis 200 000 haben und deren freie Säuregruppen zu 10 bis 35 % mit primären oder sekundären Aminen der Formel I in das entsprechende Amid umgewandelt sind.

- 6. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der Formel I einsetzt, in der R = C_{10} -bis C_{16} -Alkyl und R^2 , $R^3 = C_1$ -bis C_4 -Alkyl bedeuten.
- 7. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der Formel I einsetzt, in der R = C_{10} -bis C_{16} -Alkyl und R^2 , R^3 = H bedeuten.
- 8. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Amine der Formel I einsetzt, in der R = C₁₀-bis C₁₆-Alkyl, R² = H, R³ = C₁-bis C₄-Alkyl bedeuten.
- 9. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Bleichmitteln und üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Unterstützung der Primärwaschwirkung und als Vergrauungsinhibitor, jeweils bezogen auf die Feststoffe, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Homopolymerisats der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, eines Copolymerisates aus Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder eines Copolymerisats enthalten, das als wesentliche Bestandteile

(a)10 bis 70 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und

(b)90 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder eines Hydroxy- C_2 -bis C_5 -alkylesters einer ethylenisch ungesättigten C_3 -bis C_5 -Carbonsäure einpolymerisiert enthalten,

mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) der Homo-und Copolymerisate für die freien Säuren von 5 000 bis 500 000, in neutralisierter oder amidierter Form, wobei die Carboxylgruppen der Homo-und Copolymerisate jeweils partiell oder vollständig mit Aminen der Formel

R-N R²

(I).

in der

 $R = C_s$ -bis C_{1s} -Alkyl oder R^1 -O-CH₂-(CH₂)_n-

n = 1 bis 3.

 $R^1 = C_1$ -bis C_{18} -Alkyl,

 R^2 , $R^3 = H$, C₁-bis C₁₈-Alkyl und

R³ außerdem noch - (CH₂-CH-0)-| m R⁴ R^4 = H, CH₃, C₂H₅ und

m = 1 bis 3

bedeuten,

neutralisiert sind und/oder zu 5 bis 50 % als Amide vorliegen, die sich von primären und sekundären Aminen der Formel I ableiten.

0 215 251