



## **EP 0 368 214 A2**

bedeuten, einpolymerisiert enthalten, K-Werte von 8 bis 200 haben oder von Salzen dieser Copolymerisate, als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.% und wäßrige Flüssigwaschmittel, die diese Copolymerisate enthalten.

### Verwendung von Copolymerisaten als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln

Aus der EP-PS 0 116 930 sind wasserlösliche Copolymerisate aus 40 bis 90 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen und 60 bis 10 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder ihrer entsprechenden Dicarbonsäureanhydride bekannt, bei denen 2 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride, mit alkoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenolen verestert sind. Die partiell veresterten Copolymerisate und ihre wasserlöslichen Salze werden u.a. in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.% auch in flüssigen Waschmittelformulierungen verwendet. Wie aus dieser Literaturstelle bekannt ist, ist die Verträglichkeit der partiell veresterten Copolymerisate aus mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure deutlich günstiger als bei den nichtveresterten Produkten, so daß es weniger zu Phasentrennungen kommt. Die partiell veresterten Copolymerisate der beschriebenen Art sind jedoch nicht hydrolysestabil, so daß sie in Flüssigwaschmittelformulierungen hydrolysieren. Dadurch treten Inhomogenitäten auf, die sogar soweit gehen können, daß es zur Phasentrennung des Flüssigwaschmittels kommt.

Aus der EP-A-0 237 075 sind Flüssigwaschmittel bekannt, die mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel in einer Menge von 5 bis 25 Gew.%, 2 bis 25 Gew.% eines Builders, etwa 1 bis 10 Gew.% C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>  $\alpha$ -Olefin-Maleinsäureanhydridcopolymerisate und, zur Ergänzung auf 100 Gew.%, Wasser enthalten. Diese Flüssigwaschmittel stellen zwar zunächst klare Lösungen dar, sie entmischen sich jedoch relativ schnell bei der Lagerung.

Aus der US-PS 3 328 309 sind flüssige alkalische Waschmittelformulierungen bekannt, die neben Wasser und Detergenzien als Stabilisator 0,1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Formulierung, eines hydrolysierten Copolymerisats aus einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureanhydrid mit einem Vinylester, Vinylether oder einem  $\alpha$ -Olefin in partiell veresteter Form enthalten. Als Alkoholkomponente zur Veresterung kommen u.a. auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid an Alkylphenole, in Betracht. Lediglich 0,01 bis 5 % der Carboxylgruppen des Copolymerisates liegen als Estergruppierungen vor. Diese Flüssigwaschmittel enthalten zwar Komponenten, die miteinander verträglich sind, jedoch ist die Primärwaschwirkung dieser Flüssigwaschmittelformulierung noch verbesserungsbedürftig.

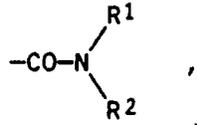
Aus der EP-A-0 215 251 ist die Verwendung von Homopolymerisaten der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymerisaten aus Acrylsäure und Methacrylsäure sowie von Copolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Acrylsäure oder Methacrylsäure in jeweils mit langkettigen Aminen partiell neutralisierter und/oder partiell amidierter Form als vergrauungsinhibierender und die Primärwaschwirkung fördernder Zusatz zu Waschmitteln und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.% bekannt. Die partiell amidierten Homo- und Copolymerisate werden durch Umsetzung der Polymerisate mit langkettigen Aminen hergestellt. Sie enthalten in vielen Fällen noch freie Amine, die wegen ihres Geruchs und der physiologischen Bedenklichkeit in Waschmittelformulierungen unerwünscht sind. Die partiell mit langkettigen Aminen neutralisierten bzw. partiell amidierten Polymerisate werden zur Herstellung pulverförmiger Waschmittel verwendet. Der Literaturstelle ist kein Hinweis darauf zu entnehmen, daß die darin beschriebenen Produkte zur Herstellung von stabilen Flüssigwaschmitteln geeignet sein könnten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polymerisate zur Herstellung von stabilen Flüssigwaschmittelformulierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den Flüssigwaschmittelformulierungen des Standes der Technik eine verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen. Unter stabiler Flüssigwaschmittelformulierung soll im vorliegenden Zusammenhang die Tatsache verstanden werden, daß die einzelnen Komponenten der Formulierung miteinander verträglich sind und sich auch nach längerer Lagerung nicht entmischen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Copolymerisaten, die als wesentliche Bestandteile

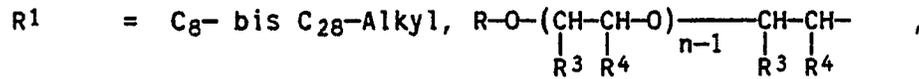
(a) 50 bis 99 Mol% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Halbester monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Olefinen, Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylstyrolen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern, Vinylestern von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren oder Mischungen von Einheiten dieser Monomeren und

(b) 50 bis 1 Mol% Einheiten von Amidgruppen der Struktur



5

in der



10

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl,

15

n = 2 bis 100 und

R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup>

bedeuten, einpolymerisiert enthalten, K-Werte von 8 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25 °C, pH 7,5 und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%) haben, oder von Salzen dieser Copolymerisate, als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%.  
 20

Die Flüssigwaschmittel, die die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate enthalten, ergeben in Mischung mit wäßrig neutralen bis alkalischen Lösungen von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden klare wäßrige Lösungen, die lagerstabil sind, d.h. die einzelnen Komponenten der Flüssigwaschmittelformulierung sind miteinander verträglich und entmischen sich auch nicht nach längerer Lagerung.  
 25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate enthalten als wesentliche Bestandteile Einheiten von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Halbester monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Olefinen, Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylstyrolen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern, Vinylestern von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren oder auch Mischungen von Einheiten dieser Monomeren einpolymerisiert.  
 30

Zu den ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Propylidenessigsäure, Ethylidenessigsäure, α-Ethylacrylsäure und β,β-Dimethylacrylsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure und Methacrylsäure. Geeignete monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate enthalten bevorzugt Einheiten von Maleinsäure oder Itaconsäure einpolymerisiert. Geeignet sind auch Halbester monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, die sich von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen ableiten. Solche Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butandiol und 1,6-Hexandiol.  
 35 Die genannten Alkohole können außerdem zur Herstellung von Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren eingesetzt werden, die ebenfalls als Komponente (a) für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate in Betracht kommen.  
 40

Solche Ester sind beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat und die entsprechenden Ester der Methacrylsäure.  
 45

Geeignete Olefine mit 2 bis 30 C-Atomen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobutylen, n-Hexen, n-Octen, Diisobuten, n-Decen, n-Dodecen und n-Octadecen. Die längerkettigen Olefine können die Doppelbindungen in der α- oder auch in der β-Stellung aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von α-Olefinen. Vorzugsweise setzt man als Olefine verzweigte C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Olefine oder deren Gemische ein.  
 50 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen aus 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2. Handelsübliche Mischungen von Diisobutylen enthalten ca. 80 % Trimethylpenten-1 und ca. 20 Trimethylpenten-2.

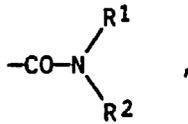
Die Copolymerisate können weiterhin als wesentlichen Bestandteil der Komponente (a) Einheiten von Styrol oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylstyrolen einpolymerisiert enthalten. Geeignete Alkylstyrole sind beispielsweise α-Methylstyrol und α-Ethylstyrol. Als Komponente (a) eignen sich auch C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkylvinylether, wie beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, n-Hexylvinylether, n-Octylvinylether, Dodecylvinylether und Octadecylvinylether. Ebenfalls als Komponente (a) geeignet sind Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise  
 55

Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat.

In vielen Fällen ist es von besonderem Vorteil, wenn die Copolymerisate Mischungen aus Einheiten von monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Einheiten von Halbestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Olefinen, Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylstyrolen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern, Vinylestern von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren oder gegebenenfalls deren Salze einpolymerisiert enthalten. Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind Maleinsäure und Itaconsäure. Die Einheiten dieser Dicarbonsäuren sind in der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, mit Ausnahme der übrigen Dicarbonsäure-Einheiten, mit den Einheiten von mindestens einem anderen Monomeren, die unter (a) genannt sind, in den Copolymerisaten enthalten. Die Monomeren der Komponente (a) sind zu 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt.

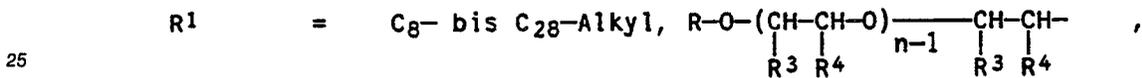
Die Copolymerisate enthalten als weiteren wesentlichen Baustein Einheiten von Amidn monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mit Amidgruppen der Struktur

15



20

in der



25

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl,

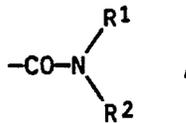
30 n = 2 bis 100 und

R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup>

bedeuten.

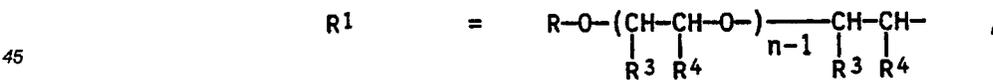
Die Amidgruppen der Einheiten der Verbindungen der Komponente (b) haben vorzugsweise solche Amidstrukturen

35



40

in denen



45

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl,

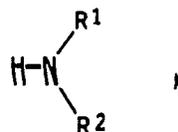
50 n = 2 bis 100, vorzugsweise 4 bis 30 und

R<sup>2</sup> = H oder die oben für R<sup>1</sup> angegebene Bedeutung

besitzen.

Die Amide der Komponente (b) leiten sich vorzugsweise von den Amidn der Acrylsäure und Methacrylsäure sowie den Mono- und Diamiden der Maleinsäure und Itaconsäure der oben angegebenen Amidstrukturen ab. Die Amide der Komponente (b) der Copolymerisate werden z.B. hergestellt, indem man eine monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäure oder auch die Säurechloride dieser Carbonsäuren mit Aminen der Formel

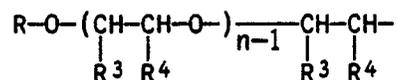
55



5

in denen die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben für die Amidstruktur angegebene Bedeutung besitzen, zu den Amiden bzw. Halbamiden oder Diamiden in bekannter Weise umgesetzt. Diejenigen Amine, bei denen der Substituent R<sup>1</sup> die Gruppe

10



15

bedeutet, werden durch Alkoxylierung von Alkoholen der Formel R-OH (mit R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl) mit n Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol und anschließende Aminierung der Alkoxylierungsprodukte hergestellt. Als Amide ethylenisch ungesättigter Verbindungen der Komponente (b) eignen sich beispielsweise folgende Verbindungen:

20

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}$ <p>(I)</p>	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	H
I	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	H
I	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$	H
I	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}$ <p>(II)</p>	$-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	H

45

50

55

	R1	R2	
5	$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \quad \text{R1} \\ \parallel \\ \text{CH-CO-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R2} \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	H
	(III)		
10	III	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$	H
	I	$\text{C}_{12}/\text{C}_{14}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
15	I	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_6\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
	I	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{29}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
20	I	$\text{C}_{16}/\text{C}_{18}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
	III	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_6\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
25	III	$\text{C}_{13}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
30			
35	$\begin{array}{c} \text{CH-CO-N} \quad \text{R1} \\ \parallel \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH-CO-N} \quad \text{R2} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{R1} \end{array}$	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_6\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
	(IV)		
40	III	$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{12}\text{-}(\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-O})_5\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-}$	H
45			
50	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{C-COOH} \quad \text{R1} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CO-N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{R2} \end{array}$	$\text{C}_{16}/\text{C}_{18}\text{-Alkyl-O}-(\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-O})_2\text{-}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	H
	(V)		
55			



C<sub>30</sub>-Aminen oder deren Mischungen mit

(B) mindestens einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran im Molverhältnis (A) : (B) von 1 : 2 bis 50 verestert werden.

Die Veresterung wird vorzugsweise nur soweit geführt, daß ca. 5 bis 50 % der aus den Anhydridgruppen bei der Hydrolyse entstehenden Carboxylgruppen verestert sind. Copolymerisate dieser Art, die beispielsweise mit einem Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>13</sub>-/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols partiell verestert sind, weisen in alkalischen wäßrigen Flüssigwaschmittelformulierungen eine besondere Stabilität auf.

Andere bevorzugte Copolymerisate, die vorzugsweise in wäßriger Lösung hergestellt werden, erhält man durch Copolymerisieren von

(a) C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren oder Vinylestern von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mit den Verbindungen der Komponente (b) in wäßriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren. Besonders bevorzugt ist hierbei die Herstellung von Copolymerisaten aus

(a1) Maleinsäure und/oder Itaconsäure,

(a2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und

(b) den Amidn der Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Mono- und Diamiden der Maleinsäure und Itaconsäure, bei denen sich mindestens ein Substituent der Amidstruktur der Verbindungen (b) von einem 4- bis 30-fach ethoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol ableitet.

Im einfachsten Fall handelt es sich hierbei um Terpolymerisate, z.B. Terpolymerisate aus (a1) Maleinsäure, (a2) Acrylsäure und einem Amid (b), wobei diese Terpolymerisate wie auch die anderen nicht namentlich genannten Copolymerisate, die Monomeren (a1) und (a2) in jedem beliebigen Verhältnis einpolymerisiert enthalten können, wobei die Summe (a1) und (a2) zu 50 bis 99 Mol% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt ist.

Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der Amidstrukturen der Verbindungen der Formel (b) leiten sich - wie bereits erwähnt - vorzugsweise von alkoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkoholen ab. Die Alkoxylierung dieser Alkohole kann mit Ethylenoxid allein, mit Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid und gegebenenfalls Butylenoxiden vorgenommen werden oder auch als Blockcopolymerisation, indem man zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid oder in umgekehrter Reihenfolge, d.h. zuerst Ethylenoxid und dann Propylenoxid, an die Alkohole anlagert. Die Endgruppe kann bei den beiden geschilderten Blockcopolymerisaten eine Butylenoxidgruppierung sein. Die gemäß (b) einzusetzenden Amide enthalten in aller Regel soviel Ethylenoxid-Einheiten, daß die Wasserlöslichkeit dieser Monomeren gegeben ist.

Die Copolymerisate, die als wesentliche Einheiten mindestens ein Monomer der Gruppe (a) und (b) einpolymerisiert enthalten, können gegebenenfalls weitere ethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, die von (a) und (b) verschieden sind und sich in Wasser lösen. Solche Monomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, Vinylphosphonsäure, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat oder Mischungen. Die basischen Monomeren werden vorzugsweise als Salze oder in quaternisierter Form eingesetzt. Die Säuregruppen aufweisenden Monomeren können auch in partiell oder vollständig neutralisierter Form polymerisiert werden. Sofern diese Monomeren bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate mitverwendet werden, sind sie, bezogen auf die Monomeren (a) und (b), in Mengen von 1 bis 20 Gew.% bei der Copolymerisation anwesend.

Die Copolymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Reglern durchgeführt werden, z.B. Thio- und Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, n-Butylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, Octylmercaptan und Dodecylmercaptan. Weitere geeignete Regler sind Aldehyde, wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein und Methacrolein sowie Allylverbindungen, z.B. Allylalkohol, n-Butenol und Methylbutenol sowie Ameisensäure oder Hydroxylamin in Form der Salze, z.B. des Sulfats oder Chlorids. Die Regler werden, sofern sie bei der Polymerisation mitverwendet werden, in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, angewendet.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt werden. Man erreicht damit eine Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate. Kettenverlängerer enthalten mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind. Geeignete Kettenverlängerer dieser Art sind beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens 2-wertigen gesättigten Alkoholen, z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-diacrylat,

Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldiacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 Hydroxylgruppen können als Kettenverlängerer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropantri-  
 5 acrylat oder Tri methylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Kettenverlängerern sind Diacrylate und Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten, die vorzugsweise in dem Bereich von jeweils 400 bis 2.000 liegen. Außer den Diacrylaten und Dimethacrylaten der Homopolymerisate des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids kommen auch Blockcopolymerisate aus Ethylen- und Propylenoxid oder statistische Copolymerisate aus Ethylen- und Propylenoxid in Betracht, die jeweils in  
 10  $\alpha,\omega$ -Stellung mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure verestert sind. Kettenverlängerer dieser Art sind beispielsweise Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und/oder Tetraethylenglykoldimethacrylat sowie die Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 1500. Als Kettenverlängerer eignen sich außerdem Vinylester von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z.B. Vinylacrylat, Vinylmethacrylat oder Vinylitaconat. Ferner eignen sich Vinylester von mindestens 2 Carboxylgruppen  
 15 enthaltenden gesättigten Carbonsäuren sowie Di- und Polyvinylether von mindestens 2-wertigen Alkoholen, z.B. Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether und Trimethylolpropantrivinylether. Weitere Kettenverlängerer sind Allylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z.B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, Allylether von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Pentaerythrittriallylether, Triallylsaccharose und Pentaallylsaccharose. Auch Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, N-Divinylethylenharnstoff, Divinylidioxan, Tetrallylsilan und Tetravinylsilan sind als Kettenverlängerer geeignet. Falls die Copolymerisation der  
 20 Monomeren (a) und (b) in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt wird, setzt man sie in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise bis 10 Gew.% ein.

Regler und Kettenverlängerer können zur Herstellung von Polymerisaten mit besonderen Eigenschaften auch gemeinsam bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Man erhält auf diese Weise Copolymerisate,  
 25 die K-Werte von 8 bis 200, vorzugsweise 10 bis 80 haben (bestimmt nach H. Fikentscher in einprozentiger wäßriger Lösung bei 25 °C und pH 7,5 in Form des Natriumsalzes). Die K-Werte entsprechen Molekulargewichten (Gewichtsmittel) von etwa 500 bis 500.000, vorzugsweise 1.000 bis 150.000. Die Zusammensetzung des Copolymeren ist immer so zu wählen, daß die Copolymerisate in Form der freien Säure oder zumindest als Salze eine Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser besitzen.

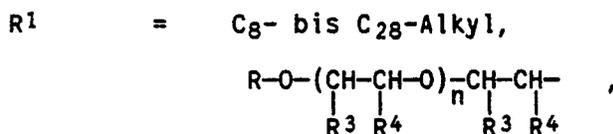
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate können auch dadurch hergestellt werden, daß man zunächst mindestens ein Monomer aus der Gruppe

(a3) C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, Halbester monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Olefinen, Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylstyrolen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern, Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren  
 35 oder Mischungen dieser Monomeren mit

(a4) Anhydriden von C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze copolymerisiert und die Copolymerisate dann durch Umsetzung mit Aminen der Formel



45 in der die Substituenten



50

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

n = 2 bis 100, und

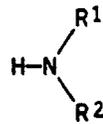
R<sup>2</sup> = H oder R<sup>1</sup>

55

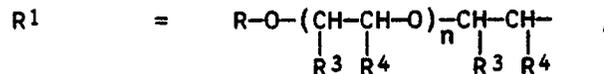
bedeuten,

so weit amidiert, daß die Copolymerisate 50 bis 1 Mol% Einheiten von Amidien monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren entsprechend den Einheiten der Gruppe (b) aufweisen. Vorzugsweise amidiert man Copolymerisate, die Einheiten von

(a3) Acrylsäure oder Methacrylsäure und  
 (a4) Maleinsäure oder Itaconsäure in jedem beliebigen Verhältnis einpolymerisiert enthalten, mit  
 Aminen der Formel



in der



ist,

$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{ oder } \text{CH}_3,$

$\text{R} = \text{C}_1\text{- bis } \text{C}_{28}\text{-Alkyl},$

$n = 2 \text{ bis } 100,$  und

$\text{R}^2 = \text{H} \text{ oder } \text{R}^1$

bedeuten. Solche amidierten Copolymerisate sind in wäßrigen Flüssigwaschmitteln besonders stabil und haben eine hohe Primär- und Sekundärwaschwirkung. Allerdings ist es erforderlich, daß die restlichen Amine, die sich nicht mit den Copolymerisaten zu Amiden umgesetzt haben, vor der Anwendung in Flüssigwaschmitteln entfernt. Dies kann beispielsweise durch Umfällen der Copolymerisate oder mit Hilfe einer Behandlung der Copolymerisatlösungen mit sauren Ionenaustauschern geschehen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate können in Form der freien Säuren, in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen und jeweils in einer dieser Formen zu Flüssigwaschmitteln zugegeben werden. Zur Neutralisation der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate benutzt man vorzugsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder Alkanolamine, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Mischungen der genannten Basen. Die Copolymerisate, die Einheiten der Monomeren (a) und (b) einpolymerisiert enthalten, sind zumindest in Form der Salze wasserlöslich oder wasserdispersierbar.

Die flüssigen Waschmittelformulierungen, die die oben beschriebenen partiell veresterten Copolymerisate in einer Menge von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, enthalten, sind meist alkalisch eingestellt und weisen als weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens ein anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid oder deren Mischungen und Wasser auf. Es handelt sich hierbei um klare wäßrige Lösungen. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Natriumalkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykolethersulfate. Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise  $\text{C}_8\text{- bis } \text{C}_{12}\text{-Alkylbenzolsulfonate}, \text{C}_{12}\text{- bis } \text{C}_{16}\text{-Alkansulfonate}, \text{C}_{12}\text{- bis } \text{C}_{16}\text{-Alkylsulfate}, \text{C}_{12}\text{- bis } \text{C}_{16}\text{-Alkylsulfosuccinate}$  und sulfatierte ethoxylierte  $\text{C}_{12}\text{- bis } \text{C}_{16}\text{-Alkanole}$ . Als anionische Tenside eignen sich außerdem sulfatierte Fettsäurealkanolamine, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkolen oder Alkylphenolen. Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureester bzw. Fettsäureamide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie beispielsweise die Fettsäuresarkoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate. Die anionischen Tenside können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin oder andere substituierter Amine vorliegen. Zu den anionischen Tensiden gehören auch die üblichen Seifen, d.h. die Alkalisalze der natürlichen Fettsäuren.

Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z.B. Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talfettalkohole, an Oleylalkohol oder an synthetische Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 1 bis 4 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropyl-

englykolether, Alkylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykoletherkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder  
5 verringern. Eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen.

Die flüssigen, wäßrigen Waschmittel enthalten 10 bis 50 Gew.% an Tensiden. Sie können dabei ein anionisches oder nichtionisches Tensid in der angegebenen Menge enthalten. Es ist jedoch auch möglich,  
10 Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden einzusetzen. In einem solchen Fall wählt man den Gehalt an anionischen Tensiden im Flüssigwaschmittel von 10 bis 30 Gew.% und den Gehalt an nichtionischen Tensiden im Flüssigwaschmittel von 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die gesamte Waschmittelformulierung.

Die Flüssigwaschmittel enthalten als wesentliche Komponente die gemäß Erfindung zu verwendenden Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% sowie Wasser in Mengen von 10  
15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.%.

Die Flüssigwaschmittel können außerdem zur Modifizierung gegebenenfalls noch weitere Stoffe enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Alkohole, wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Diese Stoffe werden,  
20 falls sie zur Anwendung gelangen, in Mengen von 3 bis 8 Gew.%, bezogen auf die gesamte Waschmittelformulierung, verwendet. Außerdem können die Flüssigwaschmittel gegebenenfalls Hydrotrope enthalten. Hierunter werden Verbindungen verstanden wie 1,2-Propandiol, Cumolsulfonat und Toluolsulfonat. Falls derartige Verbindungen zur Modifizierung der Flüssigwaschmittel eingesetzt werden, beträgt ihre Menge, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels, 2 bis 5 Gew.%. In vielen Fällen hat sich zur Modifizierung auch ein Zusatz von Komplexbildnern als vorteilhaft erwiesen. Komplexbildner sind beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrioltriacetat und Isoserindiessigsäure sowie Phosphonate, wie Aminotris(methylen)phosphonsäure, Hydroxyäthandiphosphonsäure, Ethylendiamintetraäthylenphosphonsäure und deren Salze. Die Komplexbildner werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Flüssigwaschmittel, eingesetzt. Die Flüssigwaschmittel können außerdem Zitate, Di- oder Triethanolamin, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle und Farbstoffe enthalten. Diese Stoffe sind, falls sie zur Modifizierung der Flüssigwaschmittel verwendet werden, zusammen in Mengen bis zu 5 Gew.%  
30 anwesend. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel sind vorzugsweise phosphatfrei. Sie können jedoch auch Phosphate enthalten, z.B. Pentanatriumtriphosphat und/oder Tetrakaliumpyrophosphat. Falls Phosphate eingesetzt werden, beträgt der Anteil der Phosphate an der Gesamtformulierung des Flüssigwaschmittels 10 bis 25 Gew.%.

Die oben beschriebenen Flüssigwaschmittel haben gegenüber den pulverförmigen Waschmitteln den  
35 Vorteil, daß sie leicht dosierbar sind und bei niedrigeren Waschttemperaturen ein sehr gutes Fett- und Öllösevermögen bei fettverschmutzter Wäsche aufweisen. Flüssigwaschmittel enthalten hohe Anteile an Waschaktivsubstanzen, die die Schmutzentfernung aus dem Textilgewebe bereits bei Waschttemperaturen von 40 bis 60 °C bewirken. Die dispergierenden Eigenschaften von Polymerisaten konnten bisher nicht in wäßrigen flüssigen Waschmitteln genutzt werden, weil in Folge hoher Elektrolydkonzentrationen in den  
40 Waschmitteln mit den Polymeren keine stabilen Lösungen erhalten werden konnten. Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisaten ist es nunmehr möglich, stabile wäßrige Lösungen von Flüssigwaschmitteln herzustellen und die Wascheigenschaften von Flüssigwaschmitteln deutlich zu verbessern. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate in Flüssigwaschmitteln wird in den Beispielen mit Hilfe der Stabilität der Flüssigwaschmittel sowie der Primär- und Sekundärwaschwirkung dieser Waschmittel demonstriert. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom Textilmaterial. Als Grad für die Schmutzentfernung wird dabei der Unterschied im Weißgrad zwischen dem ungewaschenen und dem gewaschenen Textilmaterial nach einer Wäsche bestimmt. Als textiles Testmaterial verwendet man Baumwoll-, Baumwoll/Polyester- und Polyester-Gewebe mit Standardanschmutzung. Nach jeder Wäsche wird der Weißgrad des Gewebes in % Remission in einem Elrepho-  
50 tometer der Fa. Zeiss bestimmt.

Unter Sekundärwaschwirkung werden die Effekte verstanden, die durch die Wiederanlagerung des vom Gewebe abgelösten Schmutzes auf das Gewebe in der Waschlösung zustande kommen. Die Sekundärwaschwirkung kann erst nach mehreren Wäschen, z.B. 3, 5, 10 oder sogar erst 20 Wäschen sichtbar werden, die sich in einer zunehmenden Vergrauung (Redeposition bemerkbar macht), d.h. Ansammlung von  
55 Schmutz aus der Waschlösung auf dem Gewebe. Zur Bestimmung der Vergrauungsneigung wäscht man Standardschmutzgewebe zusammen mit weißem Testgewebe mehrfach und erneuert das Schmutzgewebe nach jeder Wäsche. Der von dem Schmutzgewebe abgelöste Schmutz, der während der Wäsche auf das weiße Testgewebe aufzieht, bewirkt dabei einen Abfall im Weißgrad, der gemessen wird. Die erfindungsge-

mäßig in Flüssigwaschmitteln zu verwendenden Copolymerisate oder deren wasserlösliche Salze können auch zur Formulierung von pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bestimmt. Die K-Werte der Copolymerisate wurden in wäßriger Lösung bei 25 °C, einem pH-Wert von 7,5 und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.% der Na-Salze der Copolymerisate gemessen.

#### Herstellung der Copolymerisate

10

##### Copolymerisat 1

In einem Polymerisationsreaktor, der mit einem Rührer, Thermometer, Kühler, Stickstoffeinlaß- und -auslaßvorrichtungen und Dosiervorrichtungen versehen ist, werden 370 g Xylol, 30 g Maleinsäureanhydrid und 36 g Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen einprozentig in Cyclohexanon bei 25 °C) in einem schwachen Stickstoffstrom auf 80 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 80 °C erreicht ist, fügt man unter Rühren zum Reaktorinhalt innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 24 g Maleinsäureanhydrid in 41 g Xylol, innerhalb von 3 Stunden getrennt davon, eine Lösung von 108 g Acrylsäure und 18 g N-(1-Methyl-1-undecyl)acrylamid in 81 g Xylol und ebenfalls getrennt davon innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 1,44 g tert.-Butylperethylhexanoat in 38,5 g Xylol zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 135 °C erhitzt, so daß es siedet. Dann fügt man eine Lösung von 1,44 g Di-tert.-butylperoxid in 8,56 g Xylol innerhalb einer Stunde zu und hält das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde beim schwachen Rückfluß siedend, kühlt es dann auf 90 °C ab, fügt 100 g Wasser zur Hydrolyse der Anhydridgruppen zu und entfernt das Toluol durch Einleiten von Wasserdampf als azeotropes Gemisch mit Wasser bis der Reaktorinhalt eine Temperatur von 100 °C erreicht. Nach dem Abkühlen liegt das Copolymerisat als gelbliche, fast klare wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 39 % vor. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge auf pH 7,5 besitzt das Copolymerisat einen K-Wert von 44.

30

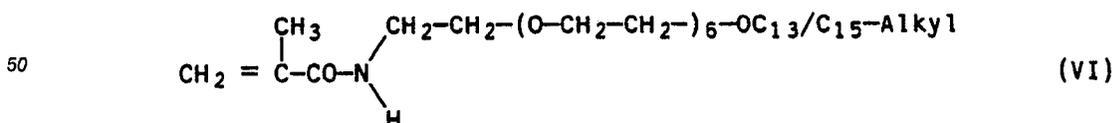
##### Copolymerisat 2

Man verfährt wie oben zur Herstellung des Copolymerisat 1 beschrieben mit der einzigen Ausnahme, daß man anstelle von N-(1-Methyl-1-undecyl)-acrylamid nunmehr N-Octadecylacrylamid einsetzt. Da sich die Viskosität des Reaktionsgemisches bei der Wasserdampfdestillation stark erhöhte, gab man 600 g Wasser zu. Die so erhaltene gelbliche Copolymerisatlösung hatte einen Feststoffgehalt von 11 %. Der K-Wert des Natriumsalzes des Copolymerisates bei pH 7,5 betrug 48.

40

##### Copolymerisat 3

In dem oben beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 75 g Xylol, 13,5 g Maleinsäureanhydrid und 0,09 g Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen einprozentig in Cyclohexanon bei 25 °C) als Schutzkolloid vorgelegt und auf 80 °C in schwachem Stickstoffstrom erhitzt. Sobald die Temperatur von 80 °C erreicht ist, gibt man innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 22,5 g Acrylsäure, 9 g des Methacrylamids der Formel



in Xylol und innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 0,45 g tert.-Butylperethylhexanoat in 29,55 g Xylol bei 80 °C gleichmäßig zu. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 135 °C zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1 Stunde mit einer Lösung von 0,225 g Di-tert.-butylperoxid in 9,775 g Xylol versetzt. Nach Zugabe des Peroxids wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 135 °C nachpolymerisiert, dann auf Raumtempe-

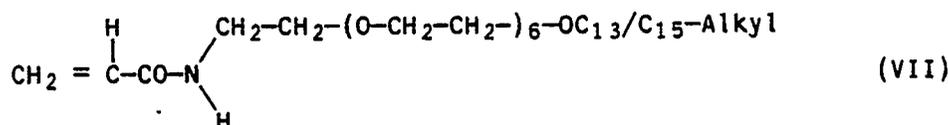
ratur abgekühlt und das Copolymerere aus der dünnflüssigen Suspension durch Abfiltrieren und Trocknen isoliert. Man trocknet es bei 65° C unter vermindertem Druck. Der K-Wert des mit der Natronlauge auf pH 7,5 neutralisierten Copolymerisates beträgt 54.

5

Copolymerisat 4

Man verfährt wie bei der Herstellung des Copolymerisates 3, verwendet jedoch anstelle des dort eingesetzten Methacrylamidderivates nunmehr die selbe Menge des Acrylamidderivats der Formel

10



15

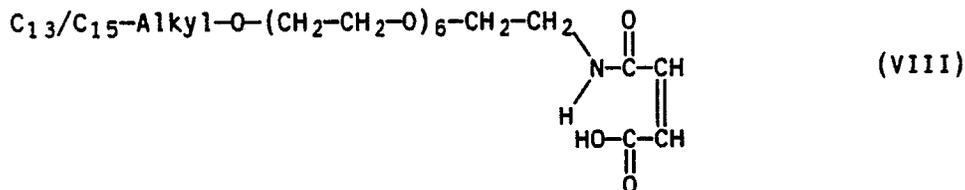
Man erhält ein Copolymerisat mit einem K-Wert des Natriumsalzes bei pH 7,5 von 51.

20

Copolymerisat 5

In dem oben beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 300 g Xylol, 100 g Maleinsäureanhydrid, 100 g Maleinsäuremonoamid der Formel

25



30

und 0,2 g Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen einprozentig in Cyclohexanon bei 25° C) im schwachen Stickstoffstrom auf 80° C erhitzt. Sobald das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 80° C erreicht hat, dosiert eine Lösung von 300 g Acrylsäure in 80 g Xylol und innerhalb von 5 Stunden eine Lösung von 15 g tert.-Butylperethylhexanoat gleichmäßig zu. Die Mischung wird danach auf ca. 135° C bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von einer Stunde mit einer Lösung von 15 g tert.-Butylperethylhexanoat in 85 g Xylol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann noch eine Stunde bei 135° C gehalten, dann abgekühlt und das Copolymerisat aus der Suspension durch Abfiltrieren und anschließendes Trocknen bei 65° C im Vakuum isoliert. Das Copolymerisat ist in Wasser löslich und kann durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert werden. Der K-Wert des Natriumsalzes beträgt 29.

35

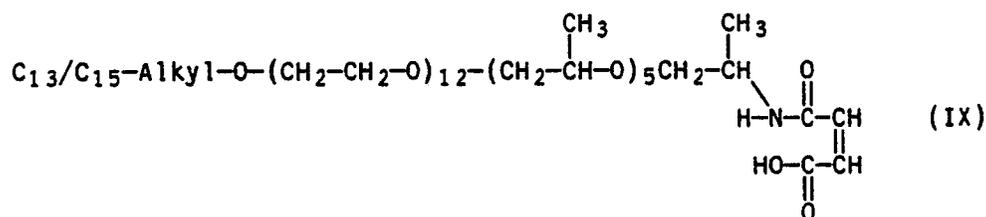
40

Copolymerisat 6

45

Man verfährt wie bei der Herstellung des Copolymerisats 5 beschrieben, verwendet jedoch als Komponente (b) des Copolymerisats die Verbindung der Formel

50

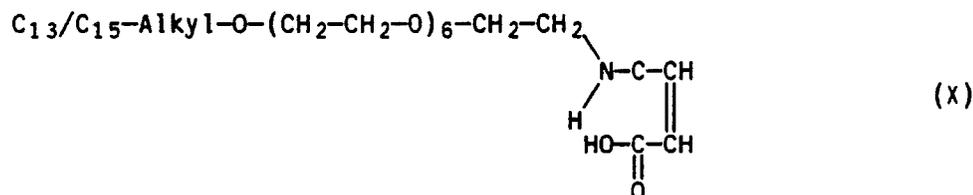


55

Das so erhältliche Copolymerisat hat einen K-Wert in Form des Natriumsalzes von 37.

## Copolymerisat 7

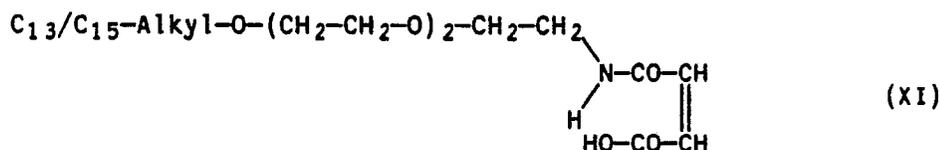
In dem oben beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 193 g Wasser, 156,73 g Maleinsäureanhydrid, 46,38 g des Maleinsäuremonoamids der Formel



und 245,5 g 50 %ige wäßrige Natronlauge vorgelegt und unter Druck auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Innerhalb von 5 Stunden fügt man eine Lösung aus 231,88 g Acrylsäure in 269,12 g Wasser und innerhalb von 6 Stunden eine andere Lösung von 4,65 g Natriumpersulfat und 15,5 g 30 %igem Wasserstoffperoxid in 100 g Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei 100 °C gehalten, dann auf 60 °C abgekühlt und durch Zugabe von 25 %iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Feststoffgehalt der fast klaren farblosen Polymerisatlösung beträgt 35 %, der K-Wert 76.

## Copolymerisat 8

In dem oben beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 450 g Maleinsäureanhydrid, 150 g des Comonomer (b) der Formel



und 333 g o-Xylol auf ca. 140 °C bis zum Sieden erhitzt. Sobald die Lösung zu Sieden beginnt, fügt man innerhalb von 5 Stunden eine Lösung von 75 g tert.-Butylperethylhexanoat in 125 g o-Xylol zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 140 °C nacherhitzt. Man läßt es auf 90 °C abkühlen, fügt innerhalb von ca. 1 Stunde 500 g Wasser zu und destilliert das o-Xylol zusammen mit Wasser als azeotropes Gemisch ab, bis die Innentemperatur des Reaktors einen Wert von 100 °C erreicht hat. Dann fügt man soviel 50 %ige wäßrige Natronlauge langsam zu, bis der pH-Wert der Lösung 7 beträgt. Die schwach bräunliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 60, der K-Wert des Copolymerisates beträgt 10 (gemessen bei pH-Wert 7,5).

## Copolymerisate 9 bis 12

In dem oben beschriebenen Reaktor werden 750 g Xylol, 4,29 g Polyethylvinylether vom K-Wert 50 (gemessen einprozentig in Cyclohexanon) und 375 g Maleinsäureanhydrid im Stickstoffstrom erhitzt. Sobald die Temperatur einen Wert von 80 °C erreicht hat, gibt man innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 300 g Maleinsäureanhydrid in 300 g Xylol und innerhalb von 3 Stunden 825 g Acrylsäure sowie innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 12 g tert.-Butylperethylhexanoat in 300 g Xylol gleichmäßig zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 135 °C bis zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1 Stunde mit einer Lösung von 12 g Di-tert.-butylperoxid in 150 g Xylol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 135 °C nachpolymerisiert und dann abgekühlt. Je 300 g der so erhaltenen gelben viskosen Suspension wurden, wie in nachfolgender Tabelle aufgeführt, mit den da beschriebenen Aminen 2,5 Stunden bei 70 °C zur Reaktion gebracht. Man gab dann 95 g Wasser zu und entfernte das Xylol durch Einleiten von Wasserdampf.

Die in Tabelle 1 angegebenen Amine werden hergestellt, indem man einen C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Alkohol alkoxyliert und das Reaktionsprodukt anschließend aminiert.

In Tabelle 1 sind jeweils die Mengen an Amin angegeben sowie die K-Werte des Natriumsalzes der

## EP 0 368 214 A2

Copolymerisate. Die wäßrigen Copolymerisatlösungen wurden jeweils zur Entfernung von freiem, nicht umgesetztem Amin mit einem sauren Ionenaustauscher behandelt. Danach stellte man den pH-Wert durch Zugabe von 50 %iger wäßriger Natronlauge auf ca. 7 ein.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 1

Copolymerisat	Amin	Amin-Menge [g]	K-Wert des Copolymeren bei pH 7,5
9	$C_{13}/C_{15}$ -Alkyl-O-( $CH_2-CH_2-O$ ) <sub>6</sub> - $CH_2-CH_2-NH_2$ (XII)	65,65	53
10	XII	131,35	44.
11	$C_{13}/C_{15}$ -Alkyl-O-( $CH_2-CH_2-O$ ) <sub>12</sub> - $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (CH_2-CH-O) \end{array}$ - $CH_2-CH-NH_2$ (XIII)	77,24	52
12	XIII	154,48	41

Copolymerisat 13

5

420 g eines molaren Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten (Isomerengemisch aus 80 % Trimethylpenten-1 und 20 % Trimethylpenten-2) vom Molgewicht 2.500 werden mit 362 g Toluol und 122,6 g des Amins XIII (vgl. Tabelle 1) 4 Stunden bei 60 ° C erhitzt. Anschließend destilliert man das Toluol in einem Rotationsverdampfer bei 80 ° C unter vermindertem Druck ab und gießt die Schmelze auf ein

10

Blech. 394 g des so erhaltenen spröden Harzes werden in 300 g Wasser und 192 g 50 %iger wäßriger Kalilauge zu einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 23 % gelöst. Der K-Wert des Copolymerisats (gemessen am Natriumsalz bei pH 7,5) beträgt 15.

15

Anwendungstechnische Beispiele

Die oben beschriebenen Copolymerisate 1 bis 13 wurden in den beiden folgenden Flüssigwaschmittel-formulierungen A und B getestet.

20

Flüssigwaschmittel-Formulierungen

A.

15 % C<sub>13</sub>-Oxoalkohol + 8 Mol EO

25

15 % C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 7 Mol EO

2 % Polypropylenglykol (Mol Masse 600)

4 % Polymer (100%)

Rest auf Wasser

B.

30

20 % C<sub>13</sub>-Oxoalkohol + 7 Mol EO

10 % Natriumdodecylbenzolsulfonat 50 %

10 % Cocosfettsäure

5 % Triethanolamin

4 % Polymer (100 %)

35

Rest auf 100 % Wasser

Bei den in Abwesenheit von Polymeren durchgeführten Vergleichsbeispielen wurde gegenüber den Beispielen die Menge an Wasser erhöht.

Die Primärwaschwirkung wurde unter folgenden Waschbedingungen ermittelt:

40

45

50

55

5  
10  
15  
20

Schmutzenfernung, Weißgrad - % Remission	
Waschgerät	Lauder-0-meter
Waschtemperatur	60 °C
Wasserhärte	3 mmol Ca <sup>2+</sup> / = 16,8 °d
Verhältnis Ca:Mg	3:2
Waschzeit	30 Minuten
Waschzyklen	1
Waschmitteldosierung	6 g Waschmittel pro Liter
Flottenverhältnis	1:25
Gewebe	WFK <sup>1)</sup> 20 D (Polyester/Baumwolle) EMPA <sup>2)</sup> 104 (Polyester/Baumwolle)
Weißgradmessung im Elrepho in % Remission	
Weißgrad der ungewaschenen Gewebe:	
WFK 20 D	40,5
EMPA 104	13

<sup>1)</sup> WFK = Wäschereiforschung Krefeld  
<sup>2)</sup> EMPA = Eidgenössisches Materialprüfamt, St. Gallen, Schweiz

Die Sekundärwaschwirkung, die ein Maß für die Vergrauung des Gewebes ist, wurde folgendermaßen bestimmt:

25  
30  
35  
40  
45

Waschgerät	Lauder-0-meter
Waschtemperatur	60 °C
Wasserhärte	3 mmol Ca <sup>2+</sup> / = 18, °d
Verhältnis Ca:Mg	3:2
Waschzeit	30 Minuten
Waschzyklen	1
Waschmitteldosierung	6 g Waschmittel pro Liter
Flottenverhältnis	1:14
Gewebe	Baumwolle/Polyester-Gewebe Polyester-Gewebe WFK-Schmutzgewebe (wird nach jeder Wäsche erneuert)
Weißgradmessung im Elrepho in % Remission	
Weißgrad der ungewaschenen Gewebe:	
Baumwolle/Polyester	72
Polyester	74

Die Stabilität der jeweils hergestellten Flüssigwaschmittelformulierungen ist in Tabelle 2, die mit diesen Formulierungen erzielbare Primärwaschwirkung und Sekundärwaschwirkung sind in Tabelle 3 angegeben.

50  
55

Tabelle 2

Beispiel Nr .	Copolymer	% Copolymer im Flüssig- waschmittel	Stabilität bei Raumtemperatur (23°C )			
			Stabilisierung A		Stabilisierung B	
			nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 1 Tag	nach 1 Woche
			1 Tag	4 Wochen	1 Tag	4 Wochen
1	Copolymer 1	4	+	+	+	+
2	Copolymer 2	4	+	+	+	+
3	Copolymer 3	4	+	+	+	+
4	Copolymer 4	4	+	+	+	+
5	Copolymer 5	4	+	+	+	+
6	Copolymer 6	4	+	+	+	+
7	Copolymer 7	4	+	+	+	+
8	Copolymer 8	4	+	+	+	+
9	Copolymer 9	4	+	+	+	+
10	Copolymer 10	4	+	+	+	+
11	Copolymer 11	4	+	+	+	+
12	Copolymer 12	4	+	+	+	+
13	Copolymer 13	4	+	+	+	+

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Copolymer	% Copolymer im Flüssig- waschmittel	Stabilität bei Raumtemperatur (23°C)			
			Formulierung A nach 1 Woche 1 Tag	Formulierung B nach 1 Woche 1 Tag	1 Woche	4 Wochen
Vergl.- beispiel Nr. 1	ohne	0	+	+	+	+
2	Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure vom Molekulargewicht 70 000	4	-	-	-	-

+ = stabil  
- = instabil

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 3

Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung)

Beispiel Nr .	Copolymer	% Copolymer im Flüssig- waschmittel	Primärwaschwirkung - Weißgrad - % Remission			
			Formulierung A WFK 20 D	EMPA 104	Formulierung B WFK 20 D	EMPA 104
1	Copolymer 1	4	57,0	26,0	58,2	24,3
2	Copolymer 2	4	56,0	27,0	56,0	24,5
3	Copolymer 3	4	58,2	27,5	56,5	24,5
4	Copolymer 4	4	55,5	27,3	56,2	25,5
5	Copolymer 5	4	54,5	27,5	57,5	26,0
6	Copolymer 6	4	55,5	26,0	55,5	24,5
7	Copolymer 7	4	58,0	26,5	56,0	25,0
8	Copolymer 8	4	60,4	27,5	57,0	27,0
9	Copolymer 9	4	57,0	26,3	56,3	25,5
10	Copolymer 10	4	58,5	26,5	57,5	26,3
11	Copolymer 11	4	57,3	27,0	54,5	24,8
12	Copolymer 12	4	58,2	27,5	55,3	25,5
13	Copolymer 13	4	59,0	26,5	56,5	26,2

vergl.-  
beispiel - 52,5 25,3 54,0 23,5

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 3 (Fortsetzung)

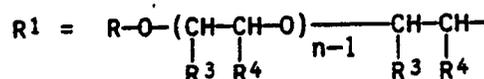
## Sekundärwaschwirkung (Schmutzentfernung)

Beispiel Nr.	Copolymer	% Copolymer im Flüssig- waschmittel	Sekundärwaschwirkung - % Remission	
			Formulierung A BW/PES*)	Formulierung B BW/PES PES
1	Copolymer 1	4	70,5	59,5
2	Copolymer 2	4	71,5	60,0
3	Copolymer 3	4	72,0	61,5
4	Copolymer 4	4	69,5	60,5
5	Copolymer 5	4	69,0	59,3
6	Copolymer 6	4	70,0	59,5
7	Copolymer 7	4	71,0	60,0
8	Copolymer 8	4	70,5	61,5
9	Copolymer 9	4	71,0	60,5
10	Copolymer 10	4	69,5	59,8
11	Copolymer 11	4	70,5	59,0
12	Copolymer 12	4	70,5	59,5
13	Copolymer 13	4	69,2	60,3
Vergl.- beispiel	-	-	68,0	58,0
				47,5

\* BW = Baumwolle  
PES = Polyester

Ansprüche





5  $R^3, R^4 = H, CH_3, C_2H_5$

$R = C_1\text{- bis } C_{28}\text{-Alkyl,}$

$n = 2 \text{ bis } 100 \text{ und}$

$R^2 = H, R^1$

bedeuten,

10 einpolymerisiert enthalten.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate erhältlich sind durch Copolymerisieren von

15 (a) Mischungen aus Anhydriden von monoethylenisch ungesättigten  $C_4\text{- bis } C_8\text{-Dicarbonsäuren}$  mit Halbestern monoethylenisch ungesättigter  $C_4\text{- bis } C_8\text{-Dicarbonsäuren}$ , Ester monoethylenisch ungesättigter  $C_3\text{- bis } C_8\text{-Carbonsäuren}$ ,  $C_2\text{- bis } C_{30}\text{-Olefinen}$ , Styrol,  $C_1\text{- bis } C_3\text{-Alkylstyrolen}$ ,  $C_1\text{- bis } C_{28}\text{-Alkylvinylethern}$ , Vinylestern von ungesättigten  $C_1\text{- bis } C_8\text{-Monocarbonsäuren}$ , monoethylenisch ungesättigten  $C_3\text{- bis } C_8\text{-Monocarbonsäuren}$  oder deren Salze mit den Verbindungen der Komponente (b) in inerten organischen Lösemitteln in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und Hydrolysieren der Anhydridgruppen der Copolymerisate.

20 5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate erhältlich sind durch Copolymerisieren von

(a)  $C_3\text{- bis } C_8\text{-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren}$ , monoethylenisch ungesättigten  $C_4\text{- bis } C_8\text{-Dicarbonsäuren}$  oder Vinylestern von gesättigten  $C_1\text{- bis } C_8\text{-Carbonsäuren}$  mit Verbindungen der Komponente (b) in wäßriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren.

25 6. Flüssige wäßrige Waschmittelformulierungen, die als wesentliche Bestandteile

(1) mindestens ein anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid oder deren Mischungen,

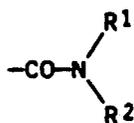
(2) ein Copolymerisat und

(3) Wasser

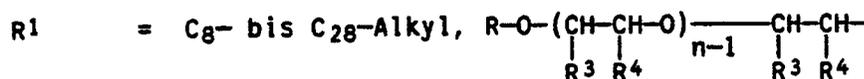
30 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (2) Copolymerisate in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.% enthalten, und daß die Copolymerisate (2) als wesentliche Bestandteile

(a) 50 bis 99 Mol.% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten  $C_3\text{- bis } C_8\text{-Monocarbonsäuren}$ , monoethylenisch ungesättigten  $C_4\text{- bis } C_8\text{-Dicarbonsäuren}$ , Halbestern monoethylenisch ungesättigter  $C_4\text{- bis } C_8\text{-Dicarbonsäuren}$ , Ester monoethylenisch ungesättigter  $C_3\text{- bis } C_8\text{-Monocarbonsäuren}$ ,  $C_2\text{- bis } C_{30}\text{-Olefinen}$ , Styrol,  $C_1\text{- bis } C_3\text{-Alkylstyrolen}$ ,  $C_1\text{- bis } C_{28}\text{-Alkylvinylethern}$ , Vinylestern von gesättigten  $C_1\text{- bis } C_8\text{-Carbonsäuren}$  oder Mischungen von Einheiten dieser Monomeren und

35 (b) 50 bis 1 Mol% Einheiten von Amiden von monoethylenisch ungesättigten  $C_3\text{- bis } C_8\text{-Carbonsäuren}$  mit Amidgruppen der Struktur



40  
45 in der



50  $R^3, R^4 = H, CH_3, C_2H_5$   
 $R = C_1\text{- bis } C_{28}$

$n = 2 \text{ bis } 100 \text{ und}$

55  $R^2 = H, R^1$

bedeuten,

einpolymerisiert enthalten und K-Werte von 8 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei  $25^\circ \text{C}$ , pH 7,5 und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%) haben, oder von Salzen dieser Copolymer-

risate enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55