

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 744 459 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

27.11.1996 Patentblatt 1996/48

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **96810283.0**

(22) Anmeldetag: **03.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **19.05.1995 CH 1494/95**

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**

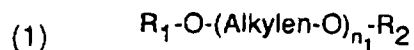
4002 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- **Kuratli, Rolf**
4058 Basel (CH)
- **Eckhardt, Claude, Dr.**
68400 Riedisheim (FR)
- **Bachmann, Frank, Dr.**
79106 Freiburg (DE)
- **Schreiber, Werner**
4058 Basel (CH)

(54) Multifunktioneller Waschrohstoff

(57) Beschrieben wird ein Waschrohstoff, erhältlich aus der Umsetzung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid mit einem nichtionogenen Tensid der Formel



worin

R₁ C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₁₈-Alkenyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

n₁ eine Zahl von 1 bis 60;
bedeuten, und gegebenenfalls mit Zuckerderivaten.

Der Waschrohstoff weist ein gutes Ca-Dispergiervermögen auf, ist sehr elektrolyt- und temperaturstabil und besitzt eine ausgezeichnete Waschwirkung und Anti-Redeposition-Eigenschaften. Er eignet sich daher zur Herstellung von Pulver- und Flüssig-Waschmitteln.

EP 0 744 459 A1

Beschreibung

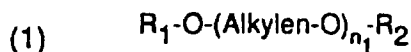
Die vorliegende Erfindung betrifft einen multifunktionellen Waschrohstoff, die Herstellung dieses Rohstoffes, seine Verwendung in Haushaltswaschmitteln, sowie den Waschrohstoff enthaltende Haushaltswaschmittel.

Für die Herstellung von Waschmitteln für die Haushaltswäsche, wie z.B. Waschpulver werden heute neben Buildern (Zeolithe/Schichtsilikaten), Bleichmitteln bzw. Bleichsystemen (Perborat/Percarbonat plus TAED), optischen Aufhellern und Enzymen Tenside vom Typ Alkylbenzolsulfonat (LAS), Fettalkoholsulfat, Seifen sowie Fettalkoholethoxylate eingesetzt. Weiterhin werden zur Verbesserung des Waschergebnisses und des Ca-Komplexiervermögens Polycarboxylate (Polyacrylsäuren) sowie zur Reduktion des Schaums Schauminhibitoren (Silicon-/Paraffin-Verbindungen) verwendet. Ein solches pulverförmiges Waschmittel hat z.B. die folgende Zusammensetzung:

(a ₁) 6 bis 12 Gew.-%	Alkylbenzolsulfonat (LAS),
(a ₂) 0 bis 7 Gew.-%	sek. Alkansulfonate,
(a ₃) 3 bis 9 Gew.-%	nichtionogene Tenside,
(a ₄) 0 bis 5 Gew.-%	kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside,
(a ₅) 0 bis 2 Gew.-%	Seife,
(a ₆) 2 bis 6 Gew.-%	Polymer, sowie
(b) 17 bis 46 Gew.-%	Zeolith oder Na-tripolyphosphat,
(c) 2 bis 6 Gew.-%	Natriumsilikat oder gegebenenfalls mit kationischem Weichmacher imprägniertes Schichtsilikat,
(d) 0 bis 2 Gew.-%	Magnesiumsilikat,
(e) 0,8 bis 1,2 Gew.-%	Carboxymethylcellulose (CMC),
(f) 0,2 bis 0,6 Gew.-%	Phosphonat,
(g) 0 bis 25 Gew.-%	Natriumsulfat,
(h) 5 bis 15 Gew.-%	Natriumcarbonat,
(i) 15 bis 25 Gew.-%	Natriumperborat-Tetrahydrat oder insbesondere -Monohydrat oder -Percarbonat
(k) 3 bis 5 Gew.-%	Peroxidaktivator, wie z.B. TAED, NOBS, TAGU etc.
(l) 0,01 bis 0,5 Gew.-%	Schauminhibitoren, und
(m) 0,01 bis 2 Gew.-%	Parfümöl, optische Aufheller, Farbstoffe
(n) 0 bis 2 Gew.-%	Enzyme,
(o) 0,5 bis 2 Gew.-%	Farbstofftransfer-Inhibitoren, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 40.000)
(p) 5 bis 17 Gew.-%	Natrium-Citrat und
ad 100 %	Wasser.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Umsetzungsprodukte aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid und gewissen nichtionogenen Tensiden und gegebenenfalls Zuckerderivaten Waschrohstoffe darstellen, die in der Lage sind, die in der obigen Waschpulver-Zusammensetzung angegebenen Komponenten (a₁)-(a₆) vollständig sowie die Komponenten (b), (e), (l) und (n) teilweise oder vollständig zu ersetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Waschrohstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschrohstoffes, aus der Umsetzung von 2,5 bis 19,6 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid, 20 bis 95 Gew.-% eines nichtionogenen Tensides der Formel



worin

R ₁	C ₈ -C ₂₂ -Alkyl oder C ₈ -C ₁₈ -Alkenyl;
R ₂	Wasserstoff; C ₁ -C ₄ -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;
	"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
n ₁	eine Zahl von 1 bis 60;
	bedeuten, und
	0 bis 60 Gew.-% Zuckerderivaten
	erhältlich ist.

Aufgrund ihrer geringen Neigung zum Schäumen kann, speziell wenn als nichtionogene Tenside der Formel (1) niedrigethoxylierte Fettalkoholethoxylate eingesetzt werden, wie z.B. C₁₃-Oxoalkohole mit 4 bis 6 Ethylenoxid-Einheiten.

ten, auf den Zusatz von in Waschpulver-Zusammensetzungen üblichen Schauminhibitoren (Komponente (I)) verzichtet werden.

Der erfindungsgemässe Waschrohstoff besitzt ausserdem ausgezeichnete Anti-Redeposition-Eigenschaften, so dass in Waschmitteln, die diesen Waschrohstoff enthalten, auf den Zusatz von Anti-Redeposition-Mitteln, wie z.B. Carboxymethylcellulose und/oder Polyacrylsäure, verzichtet werden kann (vgl. Beispiele 21 bis 23).

Die Substituenten R_1 und R_2 in der Formel (1) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten R_1 und R_2 einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C_9 - C_{11} -Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen).

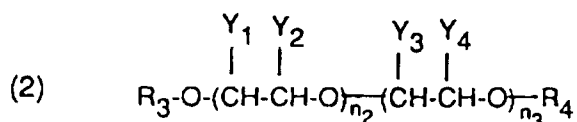
Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

(Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln
 $-(CH_2-CH_2-O)-$,



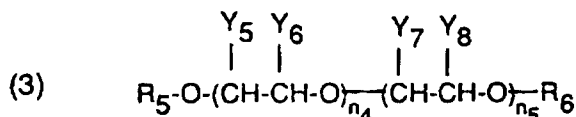
Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl. Vorzugsweise kommen als nichtionogene Tenside Verbindungen der Formel



in Betracht, worin

R_3	C_8 - C_{22} -Alkyl;
R_4	Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;
Y_1, Y_2, Y_3 und Y_4 ,	unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
n_2	eine Zahl von 0 bis 8; und
n_3	eine Zahl von 2 bis 40;
	bedeuten.

Weitere wichtige nichtionogene Tenside entsprechen der Formel



worin

R_5	C_9 - C_{14} -Alkyl;
R_6	C_1 - C_4 -Alkyl;

Y_5, Y_6, Y_7 und Y_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der Reste Y_5, Y_6 bzw. Y_7, Y_8 immer Wasserstoff ist; und
 n_4 und n_5 , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8; bedeuten.

5

Die nichtionogenen Tenside der Formeln (1) bis (3) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (1), d.h. Verbindungen der Formel (1), worin

10 R_1 C_8 - C_{22} -Alkyl,
 R_2 Wasserstoff und
 die Alkyl-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)-$
 bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (3) in Betracht.

15 Als Beispiele für die nichtionogene Tenside der Formeln (1), (2) oder (3) sind Umsetzungsprodukte eines C_{10} - C_{13} -Fettalkohols, z.B. eines C_{13} -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines C_{13} -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl endgruppenverschlossen sein können.

20 Die Herstellung der nichtionogenen Tenside der Formel (1) geschieht in an sich bekannter Weise, so z.B. durch Umsetzung eines Fettalkohols mit Alkylendoxiden. Die Herstellung der entsprechenden endgruppenverschlossenen nichtionogenen Tenside erfolgt durch nachfolgende Umsetzung des entstandenen Anlagerungsproduktes mit einem Alkylhalogenid R_2 -Hal, R_4 -Hal bzw. R_6 -Hal, vorzugsweise mit C_1 - C_4 -Alkylchlorid.

25 Als ethylenisch ungesättigte monomere Sulfonsäuren oder Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, die zur Umsetzung mit den nichtionogenen Tensiden der Formeln (1) bis (3) geeignet sind, können sowohl Monocarbonsäuren als auch Dicarbonsäuren und deren Anhydride sowie auch Sulfonsäuren, die jeweils einen ethylenisch ungesättigten aliphatischen Rest und vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatome aufweisen, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, z.B. die Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Halogenacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sind vorzugsweise die Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ferner die Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure und Methylmalonsäure. Als Anhydrid dieser Säuren ist insbesondere Maleinsäureanhydrid zu erwähnen.

30 Als monomere Sulfonsäuren, die für die Umsetzung verwendet werden, kommen beispielsweise Vinylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Frage.

35 Als Zuckerderivate kommen Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide oder Oligosaccharide in Betracht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man als Monosaccharid eine Aldopentose, Aldohexose, Aldotriose, Ketopentose oder Ketohehexose. Die genannten Verbindungen können auch als Lactone vorliegen, wie z.B. D-(+)-Gluconsäure- δ -lacton. Beispiele für eine Aldopentose sind D-Ribose, D-Arabinose, D-Xylose oder D-Lyose; für eine Aldohexose D-Allose, D-Altrose, D-Glucose, D-Mannose, D-Gulose, D-Idose, D-Galaktose, D-Talose, L-Fucose oder L-Rhamnose; für eine Ketopentose D-Ribulose oder D-Xylulose; für eine Tetrose D-Erythrose oder Threose; für eine Ketohehexose D- Psicose, D-Fructose, D-Sorbose oder D-Tagatose.

Beispiele für ein Disaccharid sind Trehalose, Maltose, Isomaltose, Cellobiose, Gentiobiose, Saccharose, Lactose. Chitobiose, N,N-Diacetylchitobiose, Palatinose oder Sucrose.

Als Trisaccharid sei beispielhaft Raffinose, Panose oder Maltotriose genannt.

Als Oligosaccharid sei beispielhaft Maltotetraose, Maltohexaose und Chitoheptaose genannt.

45 Besonders bevorzugte Zuckerderivate sind enolisierbare Saccharide, wie z.B. Fructose oder Palatinose. Ausserdem können Zuckersäuren, wie z.B. Gluconsäuren (D-Gluconsäure und deren Salze), Glucarsäuren (Schleimsäure), Glucuronsäuren (D-Glucuronsäure, D-Galacturonsäure) erfindungsgemäss verwendet werden.

Für die Umsetzung werden die einzelnen Komponenten vorzugsweise in folgenden Mengen eingesetzt:

50 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionogener Tenside,

50 5 bis 13 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,

0 bis 30 Gew.-% Zuckerderivate, und

1 bis 60, insbesondere 1 bis 20 % Wasser.

Vorzugsweise entspricht der erfindungsgemässe Waschrohstoff dem Umsetzungsprodukt aus 5 bis 13 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 50 bis 90 Gew.-% des nichtionogenen Tensids der Formel (2) und 0 bis 30 Gew.-% Gluconsäure.

55

Die Herstellung des erfindungsgemässen Waschrohstoffs erfolgt durch Umsetzung des nichtionogenen Tensids der Formel (1) mit einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid bei Temperaturen von 30 bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 95°C unter Verwendung eines Katalysators.

Insbesondere ist das Verhältnis nichtionogenes Tensid bzw. mehrere nichtionogene Tenside zu ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid, 8:1 bis 1:1, insbesondere 6:1 bis 3:1.

Die Umsetzung wird vorteilhafterweise in inerter Atmosphäre, z.B. in Gegenwart von Stickstoff durchgeführt.

Als Katalysatoren werden dabei vorzugsweise freie Radikale bildende organische Initiatoren verwendet. Geeignete Initiatoren zur Durchführung der radikalischen Polymerisation sind z.B. symmetrische aliphatische Azoverbindungen wie Azo-bis-isobuttersäurenitril, Azo-bis-2-methyl-valeronitril, 1,1-Azo-bis-1-cyclo-hexanitril und 2,2-Azo-bis-isobuttersäurealkylester; symmetrische Diacylperoxide, wie z.B. Acetyl-, Propionyl- oder Butyrylperoxid, Benzoylperoxid, brom-, nitro-, methyl- oder methoxy-substituierte Benzoylperoxide sowie Lauroylperoxid; symmetrische Peroxydicarbonate, wie z.B. Diethyl-, Diisopropyl-, Dicyclohexyl-, sowie Dibenzylperoxidicarbonat; tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylphenylperacetat sowie Peroxydicarbamate wie tert.-Butyl-N-(phenylperoxy)-carbamate oder tert.-Butyl-N-(2,3-dichlor- oder -4-chlorphenyl-peroxy)-carbamate. Weitere geeignete Peroxide sind: tert.-Butylhydroperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-cumolperoxid und tert.-Butylperpivalat. Eine weitere geeignete Verbindung ist Kaliumpersulfat, das für die Herstellung des erfindungsgemässen Waschrohstoffs bevorzugt eingesetzt wird.

Die Katalysatoren werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsprodukte, eingesetzt.

In einer weiteren Herstellungsvariante wird in einer ersten Stufe die ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure in hoher Konzentration vorgelegt und anschliessend das Fettalkoholethoxylat und gegebenenfalls das Zuckerderivat einformuliert.

Nach der Umsetzung wird das erhaltene Umsetzungsprodukt mit einer anorganischen und/oder organischen Base, wie z.B. Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumhydroxid, Ethanolamin oder Triethanolamin auf einen pH-Wert von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 5, teilneutralisiert. Als Basen verwendet man z.B. 1 bis 8 Gew.-%ige anorganische oder organische Basen, wie z.B. Natriumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Ethanolamin, Triethanolamin, N,N,N,N-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenamin oder 1-Amino-1-deoxysorbit oder Mischungen davon. Wasser wird ad 100 Gew.% hinzugefügt.

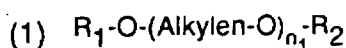
Zur Verbesserung der spezifischen Eigenschaften, wie z.B. Fließfähigkeit, Schaumverhalten usw. können im Anschluss an die Umsetzung weitere Hilfsstoffe, wie z.B. Hydrotropiermittel, höhere Fettalkohole usw. eingearbeitet werden.

Der erfindungsgemässe Waschrohstoff weist ein gutes Ca-Dispergiervermögen auf, d.h. zusätzliche Mengen von Polycarboxylaten im späteren Waschmittel sind nicht mehr notwendig. Ausserdem ist er sehr elektrolyt- und temperaturstabil. Er besitzt eine ausgezeichnete Waschwirkung. Die Bildung von Macromicellen bei erhöhten Temperaturen wird durch die Polymerisation eliminiert.

Der Waschrohstoff eignet sich daher hervorragend zur Herstellung von Haushaltswaschmitteln, wie z.B. Pulver- oder Flüssig-Waschmitteln nach den gängigen Verfahren. Die Verwendung des erfindungsgemässen Waschrohstoffs zur Herstellung von Haushaltswaschmitteln stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt ein Haushaltswaschmittel dar. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass es

(a) 5 bis 35 Gew.% eines Waschrohstoffes, erhältlich aus der Umsetzung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid mit einem nichtionogenen Tensid der Formel



worin

R_1 C_8 - C_{22} -Alkyl oder C_8 - C_{18} -Alkenyl;
 R_2 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;
 "Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 n_1 eine Zahl von 1 bis 60;
 bedeuten, und gegebenenfalls mit Zuckerderivaten,

(b) 7 bis 46 Gew.% Zeolith oder Na-tripolyphosphat,

(c) 2 bis 6 Gew.-% Natriumsilikat oder gegebenenfalls mit kationischem Weichmacher imprägniertes Schichtsilikat,

(d) 0,8 bis 1,2 Gew.% Carboxymethylcellulose (CMC),

(e) 0,2 bis 0,6 Gew.% Phosphonat,

(f) 5 bis 15 Gew.% Natriumcarbonat,

(g) 15 bis 25 Gew.% Natriumperboratverbindungen

(h) 3 bis 5 Gew.% Peroxidaktivator,

(i) 0,5 bis 2 Gew.-% Farbstofftransfer-Inhibitoren,

(k) 5 bis 17 Gew.% Natrium-Citrat,

(l) 0,01 bis 2 Gew.-% Zusatzstoffe und
ad 100% Wasser
erhält.

5 Als Natriumperboratverbindungen (Komponente (g)) kommen z.B. Natriumperborat-Tetrahydrat oder insbesondere Natriumperborat-Monohydrat oder Natriumperborat-Percarbonat in Betracht.

Als Peroxidaktivatoren (Komponente (h)) kommen z.B. TAED, NOBS oder TAGU in Betracht.

Als Zusatzstoffe (Komponente (l)) kommen z.B. Parfümöl, optische Aufheller oder Farbstoffe in Betracht.

Das erfindungsgemässe Waschmittel kann weiterhin als fakultative Komponenten

10

(m) 0 bis 2 Gew.-% Magnesiumsilikat,

(n) 0 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat,

(o) 0 bis 0,5 Gew.-% Schaumhhibitoren und

(p) 0 bis 2 Gew.-% Enzyme

15

enthalten.

Da der erfindungsgemässe Waschrohstoff gleichzeitig die Komponenten LAS, nichtionogenes Tensid, Entschäumer, Komplexbildner und Fettalkoholsulfat ersetzt, erleichtert die Verwendung von nur einer Komponenten die Dosierung in der Waschmittelzusammensetzung und führt zu einer Vereinfachung des Waschlulver-Herstellungsverfahrens.

20

Durch den Einsatz verschiedener nichtionogener Tenside der Formel (1), (2) oder (3) bei der Herstellung des erfindungsgemässen Waschrohstoffs kann eine weitere Variabilität des Waschmittels bezüglich seiner Eigenschaften erreicht werden. So kann z.B. das Netzvermögen, die Waschwirkung oder das Schaumverhalten durch die Verwendung entsprechender nichtionogener Tenside eingestellt werden. Die Komplexierung und die Waschwirkung sind über die Menge der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren steuerbar. Die Zucker-

25

Acrylsäurepolymerisate sind bekannte, biologisch sehr gut abbaubare Komplexbildner und erlauben daher ebenfalls eine Einstellung des Calcium-Dispergiervermögens.

Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

A. Herstellung der erfindungsgemässen Waschrohstoffe

30

Beispiel 1:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden
555,7 g Wasser deion.

35

119,9 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 9 Teilen EO und

75,70 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 10 Teilen EO

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

195,6 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

40

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendeter Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

45

Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

22,9 g Natronlauge (30%ig)

zugeben und gerührt, bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

Beispiel 2:

50

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden

80,8 g Wasser deion.,

750,0 g Addukt aus einem Teil eines C₉₋₁₁-Fettalkohols und 4 Teilen EO

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

55

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

125,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

14,0 g Natronlauge (30%ig) zugegeben

5 und gerührt, bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

Beispiel 3:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden

10 80,8 g Wasser deion.,

450,0 g Addukt aus einem Teil eines C₉₋₁₁-Fettalkohols und 4 Teilen EO und

300,0 g Addukt aus einem Teil eines Decylalkohols und 3 Teilen EO

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

15 125,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf

20 Raumtemperatur abgekühlt.

Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

14,0 g Natronlauge (30%ig)

zugeben und gerührt bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

25 Beispiel 4:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden

80,8 g Wasser deion.,

520,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Fettalkohols und 3 Teilen EO und

30 239,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Fettalkohols und 5 Teilen EO bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

125,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

35 innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

14,0 g Natronlauge (30%ig)

40 zugegeben und gerührt, bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

Beispiel 5:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden

45 157,5 g Wasser deion.,

208,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 3 Teilen EO,

208,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohol und 10 Teilen EO und

208,0 g Addukt aus einem Teil eines Decylalkohols und 6 Teilen EO/4 Teilen PO bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

50 Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

187,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,5 g Kaliumpersulfat, gelöst in

30,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

55 Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 6:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

94,8 g Wasser deion.,

375,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Fettalkohols und 3 Teilen EO und

375,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Fettalkohols und 5 Teilen EO bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

125,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 7:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

154,0 g Wasser deion.,

375,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 6 Teilen EO,

156,0 g Addukt aus einem Teil eines Decylalkohols und 6 Teilen EO/4PO und

78,0 g Natrium-Gluconat

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

195,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

2,0 g Kaliumpersulfat, gelöst in

40,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 8:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

66,0 g Wasser deion.,

375,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 6 Teilen EO,

156,0 g Decylalkohol 6EO/4PO und

78,0 g Natrium-Gluconat

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

195,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

4,8 g Kaliumpersulfat, gelöst in

125,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 9:

In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

193,8 g Wasser deion.,

375,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 6 Teilen EO,

156,0 g Addukt aus einem Teil eines Decylalkohols und 6 Teilen EO/4PO und

50,0 g D-Gluconsäure-lacton

bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.

Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

195,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und

1,2 g Kaliumpersulfat, gelöst in

29,0 g Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 10:

- 5 In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden
 417.00 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Oxoalkohols und 3 Teilen EO,
 417.00 g Addukt aus einem Teil eines C₁₁-Oxoalkohol und 5 Teilen EO und
 10.00 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohol und 10 Teilen EO bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt.
 10 Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig
 105,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und
 2,0 g Kaliumpersulfat, gelöst in
 49,0 g Wasser deion.
 innerhalb von 195 Minuten zudosiert.
 15 Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf
 Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 11:

- 20 In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden
 343,0 g Wasser deion.,
 76,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 9 Teilen EO,
 48,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₃-Oxoalkohols und 10 Teilen EO und
 368,0 g Addukt aus einem Teil eines C₁₀-Fettalkohols und 6 Teilen EO/1BuO-Methylether
 25 bei 20 - 30°C vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt
 Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig
 124,0 g Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und
 1.0 g Kaliumpersulfat, gelöst in
 25,0 g Wasser deion.
 30 innerhalb von 195 Minuten zudosiert.
 Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschliessend auf
 Raumtemperatur abgekühlt.
 Bei einer Innentemperatur von ca. 70°C werden
 15,0 g Natronlauge (30 %ig)
 35 zugegeben und weiter abgekühlt.
 Die in den Beispielen 1 bis 11 hergestellten Umsetzungsprodukte können mit Natronlauge, Kalilauge, org. Aminen
 (Ethanolamin, Triethanolamin), Magnesiumhydroxid etc. neutralisiert werden. Die Einstellung des pH-Wertes ist zwi-
 schen 3,0 und 10,0 möglich.
 Die Entfernung des im Umsetzungsprodukt enthaltenen Wassers erfolgt, sofern erforderlich, vorzugsweise im Fall-
 40 filmverdampfer.

Herstellung eines Pulver-Waschmittels

Beispiel 12:

- 45 Es wird ein Pulverwaschmittel durch Sprühtrocknung eines wässrigen Slurry's, der die nachstehenden Inhaltsstoffe
 enthält, hergestellt:
- Zeolith,
 - 50 - Natriumcarbonat,
 - Natriumsilikat,
 - Phosphonat und
 - Natriumsulfat.
- 55 Diesem Sprühgranulat werden anschliessend in einem Fließbett- oder Pflugscharmischer
- Natriumtetraborat-Tetrahydrat bzw. vorzugsweise -Monohydrat oder -Percarbonat,
 - TAAED und
 - andere Beimischungen wie optische Aufheller etc.

zugemischt. Anschliessend wird der aus den Beispielen 1 bis 11 erhältliche Waschrohstoff aufgesprüht, sodass die Endformulierung 5 bis 35 Gew.-% des aktiven Waschrohstoffes enthält. Schliesslich wird gegebenenfalls Parfümöl aufgesprüht.

Beispiel 13: Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben, jedoch wird eine Teilmenge des aus den Beispielen 1 bis 11 erhältlichen Waschrohstoffes dem Sprüh-Slurry beigemischt. Die Endformulierung enthält 5 bis 35 Gew.-% des aktiven Waschrohstoffes.

Beispiel 14: Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben, jedoch wird die gesamte Menge des aus den Beispielen 1 bis 11 erhältlichen Waschrohstoffes dem Sprüh-Slurry beigemischt. Das Pulverwaschmittel enthält 5 bis 35 Gew.-% des aktiven Waschrohstoffes.

Beispiel 15: Die im Beispiel 12 erwähnten Inhaltsstoffe werden direkt im Fließbett- oder Pflugscharmischer granuliert bzw. gemischt und wasserarme, bzw. wasserfreie Waschrohstoffe aus den Beispielen 1 bis 11 aufgesprüht. Der Gehalt an aktivem Waschrohstoff beträgt 5 bis 35 Gew.-%.

Beispiel 16: Alle in Beispiel 12 erwähnten festen Komponenten des Sprüh-Slurrys werden einem Misch- und Mahl-Prozess, z.B. in einem Pflugschar-Mischer und/oder einem Wirbelschichtaggregat unterzogen. Das resultierende Pulvermaterial wird mit dem Waschrohstoff, sowie mit Parfümöl aufgesprüht, so dass kompakte Granulate mit hohem Schüttgewicht erhalten werden. Im Wirbelschicht- oder Pflugscharmischer werden schliesslich Perborat/Tetra- oder vorzugsweise Monohydrat oder Percarbonat, sowie ein Aktivator wie TAED, NOBS sowie gegebenenfalls ein Schutzsilikat zugemischt. Es wird ein stabiles, nicht-klebriges Kompaktwaschmittel erhalten.

Beispiel 17: Der aus den Beispielen 1 bis 11 erhältliche Waschrohstoff wird mit Wasser verdünnt, so dass die Endformulierung 50 bis 58 Gew.-% an aktivem Waschrohstoff enthält und eine für den Endverbraucher günstige Viskosität aufweist. Der Lösung werden Silikat zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 7,5 und 11, sowie Parfümöl, optische Aufheller und gegebenenfalls Farbstoffe zugemischt. Es kann auch ein "Opazifizier" zugegeben werden. Es werden sehr wirksame, flüssige Vollwaschmittel erhalten.

Anwendungsbeispiele

Beispiele 18 bis 20: Es werden 5 Waschbäder (A-E) vorbereitet, enthaltend jeweils

- 100 ml deionisiertes Wasser, mit NaOH auf pH 8,5, resp. 10,5 eingestellt, sowie
- die zu prüfenden Waschrohstoffe in folgenden Konzentrationen (bezogen auf den Aktivsubstanzegehalt):

Waschbad A: keine Aktivsubstanz

Waschbad B: 0,5 g/l

Waschbad C: 1 g/l

Waschbad D: 2 g/l

Waschbad E: 4 g/l

5g-Stücke des EMPA-Standard-Testgewebes Nr. 101 (Baumwolle mit Olivenöl/Russ-Standardanschwärzung) werden je zu 100 ml Waschbad gegeben und bei 60°C während 20 Minuten gewaschen, dann 30 Sekunden mit deionisiertem Wasser gespült, geschleudert und bei 160°C gebügelt.

Die Helligkeit Y der Proben wird spektrophotometrisch jeweils vor und nach dem Waschen gemessen. Der Unterschied ΔY vor und nach dem Waschen ist ein Mass für die Entfernung von Schmutz.

In Tabelle 1a und 1b sind die Waschergebnisse aufgeführt.

Tabelle 1a: Gemessene ΔY -Werte

pH-Wert = 8,5

	<u>Waschbad A</u> keine Wirksub- stanaz	<u>Waschbad B</u> 0,5 g/l	<u>Waschbad C</u> 1 g/l	<u>Waschbad D</u> 2 g/l	<u>Waschbad E</u> 4 g/l
<u>Beispiel 18:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 5	3	10,5	19	21	30
<u>Beispiel 19:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 6	3	9	13	27	28
<u>Beispiel 20:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 7	3	10	12	25	29

Tabelle 1b: Gemessene ΔY -Werte

pH-Wert = 10,5

	<u>Waschbad A</u> keine Wirksub- stanaz	<u>Waschbad B</u> 0,5 g/l	<u>Waschbad C</u> 1 g/l	<u>Waschbad D</u> 2 g/l	<u>Waschbad E</u> 4 g/l
<u>Beispiel 18:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 5	4,5	15	20	27	27
<u>Beispiel 19:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 6	4,5	18	25,5	28,5	29
<u>Beispiel 20:</u> Waschrohstoff aus Beispiel 7	4,5	25	28	27	29

Die Ergebnisse aus den Tabellen 1a und 1b zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Waschrohstoffen sehr gute Waschergebnisse erzielt werden.

Beispiele 21 bis 23: In der Regel enthalten Waschmittel sogenannte "Anti-Redeposition-Agents", meistens Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Polyacrylsäure, wobei auch Na-Triphosphate eine solche Schmutztragewirkung besitzt.

Die Anti-Redeposition-Eigenschaften werden wie folgt getestet: 5 g gebleichtes Baumwoll-Testgewebe werden in 100 ml deionisiertem Wasser mit einem pH-Wert von 10,5 (eingestellt mit NaOH) während 20 Minuten bei 60°C gewaschen, wobei dem Waschbad 40 mg von definierten Russarten zugesetzt werden. Dann wird mit Leitungswasser kurz gespült und bei 60°C getrocknet.

Es werden je 0,5 g/l der aktiven Waschrohstoffe aus den Beispielen 5, 6 und 7 getestet. Jeder Versuch wird doppelt durchgeführt, wobei an 8 verschiedenen Stellen des Textilstücks spektrophotometrisch der Helligkeitswert Y gemessen, sowie der Durchschnittswert ($=\bar{Y}$) der 16 Messwerte und die Standardabweichung ($=\sigma$) berechnet werden. Beim unbehandelten Baumwollmaterial ist $Y=93,0$ ($\sigma=0,1$). Die Abnahme der Helligkeit ist ein Mass für die "Deposition". Je effektiver die Anti-Redeposition-Wirkung eines Systems ist, desto geringer ist diese Abnahme, d.h. desto höher ist die Y-Zahl.

Die Versuche werden mit folgenden Russ-Arten durchgeführt:

a) ® Cabot SRF N762 der Firma Cabot (Iodadsorption 30 mg/g; DBP-Absorption = 65 ml/100 g; Siebrückstand = 325 mesh = 500 ppm, Schüttdichte = 505 g/dm³).

b) ® Carax N 765 der Firma Degussa (Iodadsorption = 34 mg/g; DBP-Absorption = 122 ml/100 g; Siebrückstand 325 mesh = 500 ppm, Schüttdichte = 375 g/dm³).

Die Waschergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Y-Werte nach einem Waschdurchgang				
	®Cabot SRF N762		®Carax N765	
	Ø	σ	Ø	σ
Beispiel 21: Waschrohstoff aus Beispiel 5	73,2	1,8	64,2	1,6
Beispiel 22: Waschrohstoff aus Beispiel 6	70,8	2,4	68,7	2,2
Beispiel 23: Waschrohstoff aus Beispiel 7	70,6	1,0	63,8	2,0

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Waschrohstoffe sehr gute Redeposition-Eigenschaften aufweisen und die sonst handelsüblichen Redeposition-Mittel ersetzen können.

Beispiele 24 bis 26: Es werden Tensid-Lösungen a) bis c) vorbereitet, die jeweils 2,0 g/l des aus den Beispielen 5, 6 bzw. 7 erhältlichen Waschrohstoffs enthalten. Insgesamt werden also 9 Lösungen hergestellt.

Die Tensid-Lösungen a) bis c) werden folgendermaßen hergestellt:

- a) mit deionisiertem Wasser,
- b) mit deionisiertem Wasser und Zugabe von 5 g Olivenöl auf 50 ml Lösung,
- c) Einstellung der Wasserhärte auf 15°dH durch Zugabe der entsprechenden Menge von CaCl₂-und MgSO₄-Lösungen gemäss DIN 53905

In einem Zylinderglas von 4 cm Durchmesser und 40 cm Höhe wird bei Raumtemperatur 50 ml der Tensid-Lösung eingefüllt und das Glas mit einem Zapfen verschlossen. Danach wird das Glas 10x von Hand auf den Kopf und wieder zurückgestellt. Die Schaumhöhe wird sofort, danach in Abständen von 30 Sekunden bis 10 Minuten gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

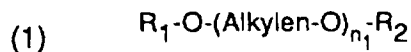
Tabelle 3

Test der Schaumhöhen						
	Tensid-Lösung a)		Tensid-Lösung b)		Tensid-Lösung c)	
	sofort	nach 10'	sofort	nach 10'	sofort	nach 10'
Beispiel 24: Waschrohstoff aus Beispiel 5	13	10	18	10	18	10
Beispiel 25: Waschrohstoff aus Beispiel 6	15	10	42	30	17	10
Beispiel 26: Waschrohstoff aus Beispiel 7	38	31	22	17	20	13

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Waschrohstoffe selbst unter Belastung durch Öl oder Wasserhärte das von den Waschmittel-Herstellern gewünschte Schaumverhalten aufweisen, d.h. dass zu Beginn des Waschvorgangs etwas Schaum gebildet wird, der während des gesamten Waschprozesses einerseits bestehen bleibt, aber andererseits nicht ausgeprägt ist, um ein Überfließen aus der Waschmaschine zu verhindern.

Patentansprüche

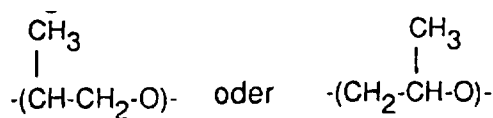
1. Waschrohstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschrohstoffs, aus der Umsetzung von
2,5 bis 19,6 Gew.% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,
20 bis 95 Gew.% eines nichtionogenen Tensides der Formel



worin

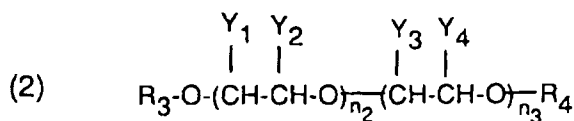
R_1 C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₁₈-Alkenyl;
 R_2 Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;
 "Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 n_1 eine Zahl von 1 bis 60;
 bedeuten, und
 0 bis 60 Gew.% Zuckerderivaten
 erhältlich ist.

2. Waschrohstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die (Alkylen-O)-Ketten in Formel (1) zweiwertige Reste der Formeln
 $-(CH_2-CH_2-O)-$,



sind.

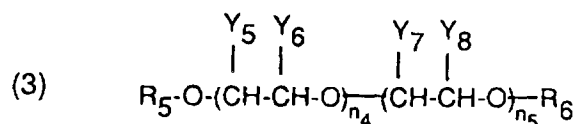
3. Waschrohstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionogenen Tenside der Formel



entsprechen, worin

R_3 C₈-C₂₂-Alkyl;
 R_4 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
 Y_1, Y_2, Y_3 und Y_4 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
 n_2 eine Zahl von 0 bis 8; und
 n_3 eine Zahl von 2 bis 40;
 bedeuten.

4. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionogenen Tenside der Formel

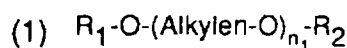


entsprechen, worin

R_5 C₉-C₁₄-Alkyl;
 R_6 C₁-C₄-Alkyl;
 Y_5, Y_6, Y_7 und Y_8 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der Reste Y_5, Y_6 bzw. Y_7, Y_8 immer Wasserstoff ist; und

n_4 und n_5 , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8; bedeuten.

- 5 5. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden.
6. Waschrohstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Monocarbonsäuren Methacrylsäure oder Acrylsäure verwendet wird.
- 10 7. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuckerderivate enolisierbare Saccharide oder Zuckersäuren verwendet werden.
8. Waschrohstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuckerderivat Gluconsäure verwendet wird.
- 15 9. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 50 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionogener Tenside, 5 bis 13 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid, 0 bis 30 Gew.-% Zuckerderivaten, und 1 bis 60, insbesondere 1 bis 20 % Wasser.
20 erhältlich ist.
10. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er aus 5 bis 13 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 50 bis 90 Gew.-% des nichtionogenen Tensids der Formel (2) und 0 bis 30 Gew.-% Gluconsäure erhältlich ist.
- 25 11. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Anwesenheit eines Katalysators und bei Temperaturen von 30 bis 100°C durchgeführt wird.
12. Waschrohstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Kaliumpersulfat verwendet wird.
- 30 13. Verwendung des Waschrohstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung eines Haushaltswaschmittels.
14. Haushaltswaschmittel, enthaltend
35 (a) 5 bis 35 Gew.-% eines Waschrohstoffes, erhältlich aus der Umsetzung aus einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid mit einem nichtionogenen Tensid der Formel



worin

- 45 R_1 C_8 - C_{22} -Alkyl oder C_8 - C_{18} -Alkenyl;
 R_2 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;
"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
- n_1 eine Zahl von 1 bis 60;
bedeuten, und gegebenenfalls mit Zuckerderivaten,
- 50 (b) 7 bis 46 Gew.-% Zeolith oder Na-tripolyphosphat,
(c) 2 bis 6 Gew.-% Natriumsilikat oder gegebenenfalls mit kationischem Weichmacher imprägniertes Schichtsilikat,
(d) 0,8 bis 1,2 Gew.-% Carboxymethylcellulose (CMC),
(e) 0,2 bis 0,6 Gew.-% Phosphonat,
- 55 (f) 5 bis 15 Gew.-% Natriumcarbonat,
(g) 15 bis 25 Gew.-% Natriumperboratverbindungen
(h) 3 bis 5 Gew.-% Peroxidaktivator,
(i) 0,5 bis 2 Gew.-% Farbstofftransfer-Inhibitoren,
(k) 5 bis 17 Gew.-% Natrium-Citrat,

(l) 0,01 bis 2 Gew.-% Zusatzstoffe und
ad 100 % Wasser.

15. Haushaltswaschmittel gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich

5

(n) 0 bis 2 Gew.-% Magnesiumsilikat,
(o) 0 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat und
(p) 0 bis 0,5 Gew.-% Schauminhibitoren
enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP-A-0 696 661 (CIBA-GEIGY AG.) 14.Februar 1996 * Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 30 * * Ansprüche 1-5,13,14 * ---	1-6,9-13	C11D3/37
X	EP-A-0 462 059 (CIBA-GEIGY AG.) 18.Dezember 1991 * Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 5 * * Ansprüche 1-17 * ---	1-6,9-13	
A	EP-A-0 441 197 (BASF AG.) 14.August 1991 * Seite 9, Zeile 40 - Zeile 58 * * Ansprüche 1,2,6 * ---	1,7,9, 13,14	
A	WO-A-94 01476 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH .) 20.Januar 1994 * Ansprüche 1-3,10 * ---	1,6,7,9, 13,14	
A	DE-A-43 16 740 (HÜLS AG.) 24.November 1994 * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 31 * * Ansprüche 1,8 * -----	1,6,7,9, 13,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1.August 1996	Prüfer Serbetsoglou, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)