

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 744 459 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **96810283.0**

(22) Anmeldetag: **03.05.1996**

(54) **Multifunktioneller Waschrohstoff**

Multifunctional detergent raw material

Matière première détergente multifonctionnelle

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

(30) Priorität: **19.05.1995 CH 149495**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.1996 Patentblatt 1996/48

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.
4057 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)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 441 197 EP-A- 0 462 059
EP-A- 0 696 661 WO-A-94/01476
DE-A- 4 316 740

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 744 459 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen multifunktionellen Waschrohstoff, die Herstellung dieses Rohstoffes, seine Verwendung in Haushaltswaschmitteln, sowie den Waschrohstoff enthaltende Haushaltswaschmittel.

[0002] 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
(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.

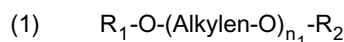
[0003] Die EP-A-0,696,661 offenbart multifunktionelle Textilhilfsmittel-Zusammensetzungen, die eines oder mehrere Tenside, ein Umsetzungsprodukt aus einem oder mehreren nichtionogenen Tensiden und einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid, ein Hydrotropiermittel sowie andere gebräuchliche Inhaltsstoffe enthält. Dieses Dokument stellt ein älteres Recht gemäss Artikel 54(3) und (4) EPÜ dar.

[0004] Die EP-A-0,462,059 offenbart schaumarme, silikonfreie, wässrige Textilhilfsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein Umsetzungsprodukt aus einem nichtionogenen Tensid mit einer sauren, wasserlöslich machenden Gruppe aufweisende Verbindung, ein nichtionogenes Tensid und gegebenenfalls ein Hydrotropiermittel enthalten.

[0005] 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.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Waschrohstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschrohstoffs, aus der Umsetzung von

5 bis 13 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,
50 bis 90 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 Alkylrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 n_1 eine Zahl von 1 bis 60;

bedeuten, und
 0 bis 30 Gew. % Zuckerderivaten und
 mindestens 1 % Wasser

erhalten wird.

[0007] Aufgrund ihrer geringen Neigung zum Schäumen kann, speziell wenn als nichtionogene Tenside der Formel (1) niedrigethoxylierte Fettalkoholethoxylate eingesetzt werden, wie z.B. C_{13} -Oxoalkohole mit 4 bis 6 Ethylenoxid-Einheiten, auf den Zusatz von in Waschpulver-Zusammensetzungen üblichen Schauminhibitoren (Komponente (I)) verzichtet werden.

[0008] 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).

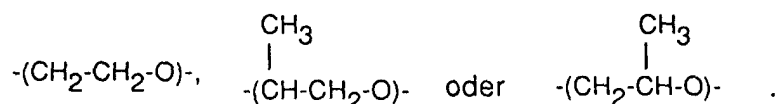
[0009] Die Substituenten R_1 und R_2 in der Formel (1) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten R_1 und R_2 einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

[0010] 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).

[0011] Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

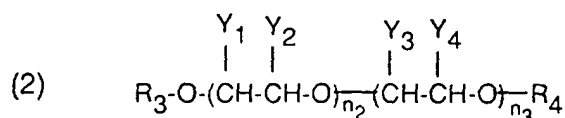
[0012] Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

[0013] (Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



[0014] Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

[0015] Vorzugsweise kommen als nichtionogene Tenside Verbindungen der Formel

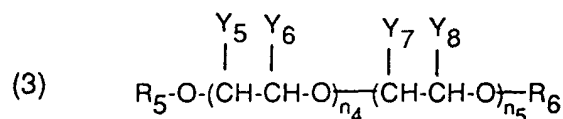


in Betracht, worin

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.

[0016] 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.

[0017] 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

R_1 C_8 - C_{22} -Alkyl,

R_2 Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (3) in Betracht.

[0018] Als Beispiele für die nichtionogenen 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.

[0019] Die Herstellung der nichtionogenen Tenside der Formel (1) geschieht in an sich bekannter Weise, so z.B. durch Umsetzung eines Fettalkohols mit Alkylenoxiden. 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.

[0020] 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.

[0021] Als monomere Sulfonsäuren, die für die Umsetzung verwendet werden, kommen beispielsweise Vinylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure in Frage.

[0022] 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 Ketohexose. Die genannten Verbindungen können auch als Lactone vorliegen, wie z.B. D-(+)-Glutconsäure- 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 Ketohexose D-Psicose, D-Fructose, D-Sorbose oder D-Tagatose.

[0023] Beispiele für ein Disaccharid sind Trehalose, Maltose, Isomaltose, Cellobiose, Gentiobiose, Saccharose, Lactose, Chitobiose, N,N-Diacetylchitobiose, Palatinose oder Sucrose.

[0024] Als Trisaccharid sei beispielhaft Raffinose, Panose oder Maltotriose genannt.

[0025] Als Oligosaccharid sei beispielhaft Maltotetraose, Maltohexaose und Chitoheptaose genannt.

[0026] Besonders bevorzugte Zuckerderivate sind enolisierbare Saccharide, wie z.B. Fructose oder Palatinose. Aus-

serdem können Zuckersäuren, wie z.B. Gluconsäuren (D-Gluconsäure und deren Salze), Glucarsäuren (Schleimsäure), Glucuronsäuren (D-Glucuronsäure, D-Galacturonsäure) erfindungsgemäss verwendet werden.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Die Umsetzung wird vorteilhafterweise in inerter Atmosphäre, z.B. in Gegenwart von Stickstoff durchgeführt.

[0031] 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 Peroxidicarbamate wie tert.-Butyl-N-(phenylperoxi)-carbamate oder tert.-Butyl-N-(2,3-dichlor- oder -4-chlorphenyl-peroxi)-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.

[0032] Die Katalysatoren werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsprodukte, eingesetzt.

[0033] 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.

[0034] 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.

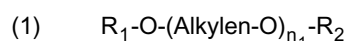
[0035] Zur Verbesserung der spezifischen Eigenschaften, wie z.B. Fließfähigkeit, Schaumverhalten können im Anschluss an die Umsetzung weitere Hilfsstoffe, wie z.B. Hydrotropiermittel, höhere Fettalkohole eingearbeitet werden.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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 5 bis 13 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid mit 50 bis 90 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids 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;
 "Alkyl" einen Alkylrest 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
 enthält.

[0039] Als Natriumperboratverbindungen (Komponente (g)) kommen z.B. Natriumperborat-Tetrahydrat oder insbesondere Natriumperborat -Monohydrat oder Natriumperborat-Percarbonat in Betracht.

[0040] Als Peroxidaktivatoren (Komponente (h)) kommen z.B. TAED, NOBS oder TAGU in Betracht.

[0041] Als Zusatzstoffe (Komponente (l)) kommen z.B. Parfümöl, optische Aufheller oder Farbstoffe in Betracht.

[0042] Das erfindungsgemässe Waschmittel kann weiterhin als fakultative Komponenten

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

enthalten.

[0043] 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 Waschpulver-Herstellungsverfahrens.

[0044] 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-Acrylsäurepolymerisate sind bekannte, biologisch sehr gut abbaubare Komplexbildner und erlauben daher ebenfalls eine Einstellung des Calcium-Dispergiervermögens.

[0045] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

A. Herstellung der erfindungsgemässen Waschrohstoffe

Beispiel 1: (nicht erfindungsgemäss)

[0046] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäss mit Heizmantel werden

555,7 g	Wasser deion.
119,9 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohols und 9 Teilen EO und
75,70 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohols und 10 Teilen EO

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

[0047] Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

195,6 g	Acrylsäure innerhalb von 3 Stunden und
1,2 g	Kaliumpersulfat, gelöst in
29,0 g	Wasser deion.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

EP 0 744 459 B1

[0048] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0049] Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

5

22,9 g	Natronlauge (30%ig)
--------	---------------------

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

Beispiel 2:

10

[0050] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

15

80,8 g	Wasser deion.,
750,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₉₋₁₁ -Fettalkohols und 4 Teilen EO

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

[0051] Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

20

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.

25

[0052] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0053] Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

30

14,0 g	Natronlauge (30%ig) zugegeben
--------	-------------------------------

und gerührt, bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

Beispiel 3:

35

[0054] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

40

80,8 g	Wasser deion.,
450,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₉₋₁₁ -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.

[0055] Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

45

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.

50

[0056] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0057] Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

55

14,0 g	Natronlauge (30%ig)
--------	---------------------

zugeben und gerührt bis eine klare, homogene Lösung entsteht.

Beispiel 4:

[0058] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

80,8 g	Wasser deion.,
520,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Fettalkohols und 3 Teilen EO und
239,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Fettalkohols und 5 Teilen EO

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

[0059] 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.

[0060] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0061] Bei einer Innentemperatur von 70°C werden

14,0 g	Natronlauge (30%ig)
--------	---------------------

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

Beispiel 5: (nicht erfindungsgemäß)

[0062] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

157,5 g	Wasser deion.,
208,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohols und 3 Teilen EO,
208,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -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.

[0063] 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.

[0064] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 6:

[0065] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

94,8 g	Wasser deion.,
375,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Fettalkohols und 3 Teilen EO und
375,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Fettalkohols und 5 Teilen EO

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

[0066] Bei einer Innentemperatur von 90°C werden gleichzeitig

EP 0 744 459 B1

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.

[0067] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 7: (nicht erfindungsgemäß)

[0068] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

154,0 g	Wasser deion.,
375,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -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.

[0069] 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.

[0070] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nach-gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 8: (nicht erfindungsgemäß)

[0071] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

66,0 g	Wasser deion.,
375,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -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.

[0072] 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.

[0073] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 9: (nicht erfindungsgemäß)

[0074] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

193,8 g	Wasser deion.,
---------	----------------

EP 0 744 459 B1

(fortgesetzt)

375,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -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.

[0075] 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.

[0076] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 10:

[0077] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

417.00 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Oxoalkohols und 3 Teilen EO,
417.00 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₁ -Oxoalkohol und 5 Teilen EO und
10.00 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohol und 10 Teilen EO

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

[0078] 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.

[0079] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 11: (nicht erfindungsgemäß)

[0080] In einem 1 Liter-Reaktionsgefäß mit Heizmantel werden

343,0 g	Wasser deion.,
76,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohols und 9 Teilen EO,
48,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₃ -Oxoalkohols und 10 Teilen EO und
368,0 g	Addukt aus einem Teil eines C ₁₀ -Fettalkohols und 6 Teilen EO/1 BuO-Methylether

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

[0081] 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.

innerhalb von 195 Minuten zudosiert.

[0082] Nach beendiger Dosierung der Katalysatorlösung wird noch 30 Minuten bei 90°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0083] Bei einer Innentemperatur von ca. 70°C werden

15,0 g	Natronlauge (30 %ig)
--------	----------------------

zugegeben und weiter abgekühlt.

[0084] 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 zwischen 3,0 und 10,0 möglich.

[0085] Die Entfernung des im Umsetzungsprodukt enthaltenen Wassers erfolgt, sofern erforderlich, vorzugsweise im Fallfilmverdampfer.

Herstellung eines Pulver-Waschmittels

Beispiel 12:

[0086] Es wird ein Pulverwaschmittel durch Sprühtrocknung eines wässrigen Slurry's, der die nachstehenden Inhaltsstoffe enthält, hergestellt:

- Zeolith,
- Natriumcarbonat,
- Natriumsilikat,
- Phosphonat und
- Natriumsulfat.

[0087] Diesem Sprühgranulat werden anschliessend in einem Fließbett- oder Pflugschermischer

- Natriumtetraborat-Tetrahydrat bzw. vorzugsweise -Monohydrat oder -Percarbonat,
- TAED und
- andere Beimischungen wie optische Aufheller

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:

[0088] 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:

[0089] 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:

[0090] Die im Beispiel 12 erwähnten Inhaltsstoffe werden direkt im Fließbett- oder Pflugschermischer 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:

[0091] 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 Schütt-

gewicht 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:

[0092] 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:

[0093] 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 Aktivsubstanzengehalt):

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.

[0094] 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.

[0095] In Tabelle 1a und 1b sind die Waschergebnisse aufgeführt.

Tabelle 1a:

Gemessene ΔY -Werte pH-Wert = 8,5					
	Waschbad A keine Wirksubstanz	Waschbad B 0.5 g/l	Waschbad C 1 g/l	Waschbad D 2 g/l	Waschbad E 4 g/l
Beispiel 18: Waschrohstoff aus Beispiel 5	3	10,5	19	21	30
Beispiel 19: Waschrohstoff aus Beispiel 6	3	9	13	27	28
Beispiel 20: Waschrohstoff aus Beispiel 7	3	10	12	25	29

Tabelle 1b:

Gemessene ΔY -Werte pH-Wert = 10,5					
	Waschbad A keine Wirksubstanz	Waschbad B 0,5 g/l	Waschbad C 1 g/l	Waschbad D 2 g/l	Waschbad E 4 g/l
Beispiel 18: Waschrohstoff aus Beispiel 5	4,5	15	20	27	27
Beispiel 19: Waschrohstoff aus Beispiel 6	4,5	18	25,5	28,5	29
Beispiel 20: Waschrohstoff aus Beispiel 7	4,5	25	28	27	29

[0096] Die Ergebnisse aus den Tabellen 1a und 1b zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Waschrohstoffen sehr gute Waschergebnisse erzielt werden.

Beispiele 21 bis 23:

[0097] In der Regel enthalten Waschmittel sogenannte "Anti-Redeposition-Agents", meistens Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Polyacrylsäure, wobei auch Na-Triphosphate eine solche Schmutztragwirkung besitzt.

[0098] 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.

[0099] 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 (σ) 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.

[0100] 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).

[0101] Die Waschergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Y-Werte nach einem Waschlurchgang				
	®Cabot SRF N762		®Carax N765	
	$\bar{Y}$	σ	$\bar{Y}$	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

[0102] Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemässen Waschrohstoffe sehr gute Redeposition-Eigenschaften aufweisen und die sonst handelsüblichen Redeposition-Mittel ersetzen können.

Beispiele 24 bis 26:

[0103] 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.

[0104] 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

[0105] 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.

[0106] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

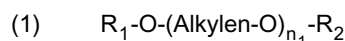
Test der Schaumhöhen						
	Tensid-Lösung a)		Tensid-Lösung b)		Tensid-Lösung c)	
	sofort	nach 10'	sofort	nach 10'	sofort	nach 10'
Beispiel 24: Waschrohstoff aus Beispiel 5	13	10	18	10	18	10
Beispiel 25: Waschrohstoff aus Beispiel 6	15	10	42	30	17	10
Beispiel 26: Waschrohstoff aus Beispiel 7	38	31	22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

[0107] 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

5 bis 13 Gew.% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid,
50 bis 90 Gew.% eines nichtionogenen Tensides der Formel



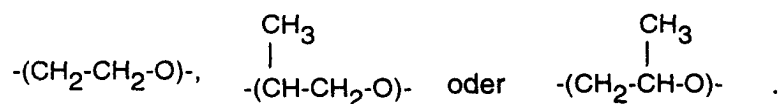
worin

R₁ C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₁₈-Alkenyl;
 R₂ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;
 "Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 n₁ eine Zahl von 1 bis 60;

bedeuten, und
 0 bis 60 0 bis 30 Gew.% Zuckerderivaten und
 mindestens 1% Wasser

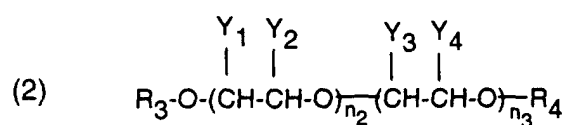
erhalten wird.

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



sind.

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

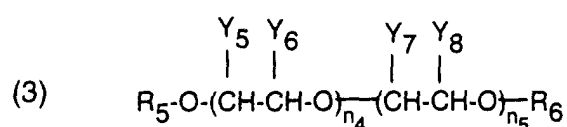


entsprechen, worin

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.

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



entsprechen, 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. 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.

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.

9. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **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.

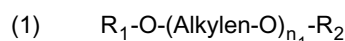
10. Waschrohstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umsetzung in Anwesenheit eines Katalysators und bei Temperaturen von 30 bis 100°C durchgeführt wird.

11. Waschrohstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Katalysator Kaliumpersulfat verwendet wird.

12. Verwendung des Waschrohstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Haushaltswaschmittels.

13. Haushaltswaschmittel, enthaltend

(a) 5 bis 35 Gew.-% eines Waschrohstoffes, erhältlich aus der Umsetzung aus 5 bis 13 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Sulfonsäure oder Carbonsäure oder deren Anhydrid mit 50 bis 90 Gew.-% eines nichtionogenen Tensids 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 Alkylrest 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.

14. Haushaltswaschmittel gemäss Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich

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

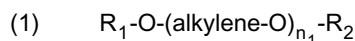
(o) 0 bis 25 Gew.-% Natriumsulfat und

(p) 0 bis 0,5 Gew.-% Schauminhibitoren

enthält.

Claims

1. A detergent base which is obtained, based on the total weight of the detergent base, from the reaction of 5 to 13 % by weight of an ethylenically unsaturated sulfonic acid or carboxylic acid or anhydride thereof, 50 to 90 % by weight of a nonionic surfactant of the formula



in which

R_1 is C_8-C_{22} alkyl or C_8-C_{18} alkenyl;

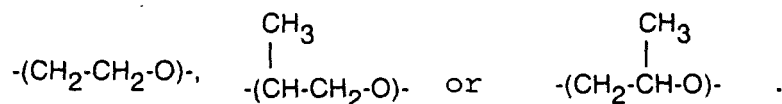
R_2 is hydrogen; C_1-C_4 alkyl; a cycloaliphatic radical having at least 6 C atoms or benzyl;

"alkylene" is an alkylene radical having 2 to 4 carbon atoms;

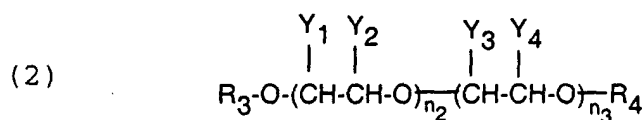
n_1 is a number from 1 to 60; and

0 to 30 % by weight of sugar derivatives, and at least 1 % of water.

2. A detergent base according to claim 1, wherein the (alkylene-O) chains in formula (1) are divalent radicals of the formulae



3. A detergent base according to claim 1, wherein the nonionic surfactant has the formula



in which

R_3 is C_8-C_{22} alkyl;

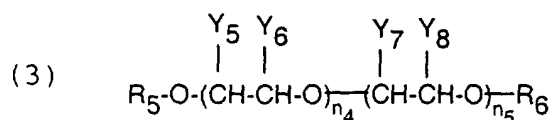
R_4 is hydrogen or C_1-C_4 alkyl;

Y_1, Y_2, Y_3 and Y_4 , independently of one another, are hydrogen, methyl or ethyl;

n_2 is a number from 0 to 8; and

n_3 is a number from 2 to 40.

4. A detergent base according to any one of claims 1 to 3, wherein the nonionic surfactant has the formula



in which

R_5 is C_9-C_{14} alkyl;

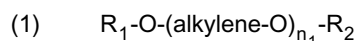
R_6 is C_1-C_4 alkyl;

Y_5, Y_6, Y_7 and Y_8 , independently of one another, are hydrogen, methyl or ethyl, where one of the radicals $Y_5,$

Y_6 or Y_7 , Y_8 is always hydrogen; and
 n_4 and n_5 , independently of one another, are an integer from 4 to 8.

5. A detergent base according to any one of claims 1 to 4, wherein a monocarboxylic acid having 3 to 5 carbon atoms is used as the ethylenically unsaturated carboxylic acid.
6. A detergent base according to claim 5, wherein methacrylic acid or acrylic acid is used as the monocarboxylic acid.
7. A detergent base according to any one of claims 1 to 6, wherein an enolizable saccharide or sugar acid is used as the sugar derivative.
8. A detergent base according to claim 7, wherein gluconic acid is used as the sugar derivative.
9. A detergent base according to any one of claims 1 to 8, which is obtainable from 5 to 13 % by weight of acrylic acid or methacrylic acid and 50 to 90 % by weight of the nonionic surfactant of the formula (2) and 0 to 30 % by weight of gluconic acid.
10. A detergent base according to any one of claims 1 to 9, wherein the reaction is carried out in the presence of a catalyst and at a temperature of 30 to 100°C.
11. A detergent base according to claim 10, wherein potassium persulfate is used as the catalyst.
12. The use of a detergent base according to any one of claims 1 to 11 for the preparation of a household laundry detergent.
13. A household laundry detergent comprising

(a) from 5 to 35 % by weight of a detergent base obtainable from the reaction of 5 to 13 % by weight of an ethylenically unsaturated sulfonic acid or carboxylic acid or anhydride thereof with 50 to 90 % by weight of a nonionic surfactant of the formula



in which

R_1 is C_8 - C_{22} alkyl or C_8 - C_{18} alkenyl;
 R_2 is hydrogen; C_1 - C_4 alkyl; a cycloaliphatic radical having at least 6 C atoms or benzyl;
 "alkylene" is an alkylene radical having 2 to 4 carbon atoms;
 n_1 is a number from 1 to 60
 and if appropriate with sugar derivatives,

- (b) from 7 to 46 % by weight of zeolite or Na tripolyphosphate,
- (c) from 2 to 6 % by weight of sodium silicate or of phyllosilicate impregnated if desired with cationic softener,
- (d) from 0.8 to 1.2 % by weight of carboxymethylcellulose (CMC),
- (e) from 0.2 to 0.6 % by weight of phosphonate,
- (f) from 5 to 15 % by weight of sodium carbonate,
- (g) from 15 to 25 % by weight of sodium perborate compounds,
- (h) from 3 to 5 % by weight of peroxide activator,
- (i) from 0.5 to 2 % by weight of dye transfer inhibitors,
- (k) from 5 to 17 % by weight of sodium citrate,
- (l) from 0.01 to 2 % by weight of additives, and

water to 100 %.

14. A household laundry detergent according to claim 13, further comprising

(n) from 0 to 2 % by weight of magnesium silicate,

- (o) from 0 to 25 % by weight of sodium sulfate, and
 (p) from 0 to 0.5 % by weight of foam inhibitors.

5 Revendications

1. Matière première détergente, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue, par rapport au poids total de la matière première détergente, par réaction

10 de 5 à 13 % en masse d'un acide sulfonique ou d'un acide carboxylique à insaturation éthylénique ou de leur anhydride,
 de 50 à 90 % en masse d'un agent de surface non ionogène de formule



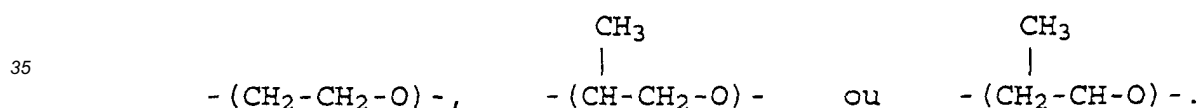
où

20 R_1 représente un groupe alkyle en C_8-C_{22} ou alcényle en C_8-C_{18} ;
 R_2 représente un atome d'hydrogène ; un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un reste cycloaliphatique présentant au moins 6 atomes de carbone ou benzyle ;
 "alkylène" représente un reste alkylène présentant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 n_1 va de 1 à 60 ;

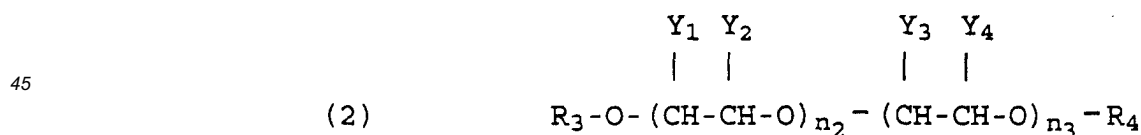
25 et

de 0 à 30 % en masse de dérivés de sucres et au moins 1 % d'eau.

- 30 2. Matière première détergente selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les chaînes (alkylène-O) à la formule (1) représentent des restes bivalents de formules



- 40 3. Matière première détergente selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les agents de surface non ionogènes répondent à la formule

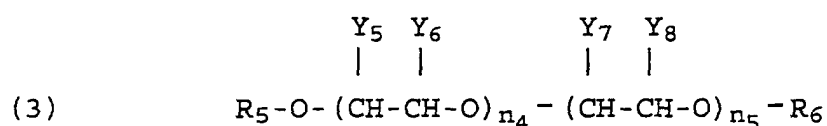


où

50 R_3 représente un groupe alkyle en C_8-C_{22} ;
 R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
 Y_1, Y_2, Y_3 ou Y_4 représentent, indépendamment les uns des autres, des atomes d'hydrogène, des groupes méthyle ou éthyle ;
 55 n_2 va de 0 à 8 ; et
 n_3 va de 2 à 40.

4. Matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les agents de surface

non ionogènes répondent à la formule



où

R_5 représente un groupe alkyle en C_9-C_{14} ;
 R_6 représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
 Y_5, Y_6, Y_7 ou Y_8 représentent, indépendamment les uns des autres, des atomes d'hydrogène, des groupes méthyle ou éthyle, où l'un des restes Y_5, Y_6 ou Y_7, Y_8 représente toujours un atome d'hydrogène ; et
 n_4 et n_5 , vont, indépendamment l'un de l'autre, un entier de 4 à 8.

5. Matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'on utilise des acides monocarboxyliques ayant 3 à 5 atomes de carbone en tant qu'acides carboxyliques à insaturation éthylénique.**

6. Matière première détergente selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'on utilise l'acide méthacrylique ou l'acide acrylique en tant qu'acides monocarboxyliques.**

7. Matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'on utilise des saccharides émolisables ou des acides-sucres en tant que dérivés de sucres.**

8. Matière première détergente selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'on utilise l'acide gluconique en tant que dérivé de sucre.**

9. Matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir de 5 à 13 % en masse d'acide acrylique ou méthacrylique et de 50 à 90 % en masse de l'agent de surface non ionogène de formule (2) et de 0 à 30 % d'acide gluconique.**

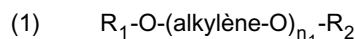
10. Matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'on met en oeuvre la réaction en présence d'un catalyseur à une température de 30 à 100°C.**

11. Matière première détergente selon la revendication 10, **caractérisée en ce qu'on utilise le persulfate de potassium comme catalyseur.**

12. Utilisation de la matière première détergente selon l'une des revendications 1 à 11 pour la préparation d'un détergent ménager.

13. Détergent ménager contenant

(a) de 5 à 35 % en masse d'une matière première détergente que l'on peut obtenir par réaction de 5 à 13 % en masse d'un acide carboxylique ou sulfonique à insaturation éthylénique ou leur anhydride avec 50 à 90 % en masse d'un agent de surface non ionogène de formule



où

R_1 représente un groupe alkyle en C_8-C_{22} ou alcényle en C_8-C_{18} ;
 R_2 représente un atome d'hydrogène ; un groupe en C_1-C_4 ; un reste cycloaliphatique présentant au moins 6 atomes de carbone ou benzyle ;
"alkylène" représente un reste alkylène présentant de 2 à 4 atomes de carbone ;
 n_1 va de 1 à 60 ;

et éventuellement avec des dérivés de sucres,

(b) de 7 à 46 % en masse de zéolite ou de tripolyphosphate de Na,

(c) de 2 à 6 % en masse de silicate de sodium ou éventuellement d'un phyllosilicate imprégné d'assouplissant cationique,

(d) de 0,8 à 1,2 % en masse de carboxyméthylcellulose (CMC),

(e) de 0,2 à 0,6 % en masse de phosphonate,

(f) de 5 à 15 % en masse de carbonate de sodium,

(g) de 15 à 25 % en masse de composés de perborate de sodium,

(h) de 3 à 5 % en masse d'activateur de peroxydes,

(i) de 0,5 à 2 % en masse d'inhibiteurs de transfert de colorant,

(k) de 5 à 17 % en masse de citrate de sodium,

(l) de 0,01 à 2 % en masse de matières d'addition et

q.s.p. d'eau à 100 %.

14. Détergent ménager selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** contient de plus

(n) de 0 à 2 % en masse de silicate de magnésium,

(o) de 0 à 25 % en masse de sulfate de sodium, et

(p) de 0 à 0,5 % en masse d'agents antimoissants.