

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 1 501 775 B9

(12)

KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:

Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 35
Ansprüche DE 1, 3

(51) Int Cl.:

C07C 43/11 (2006.01) C11D 1/825 (2006.01)

(48) Corrigendum ausgegeben am:

26.09.2012 Patentblatt 2012/39

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2003/004333

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des

Hinweises auf die Patenterteilung:
29.12.2010 Patentblatt 2010/52

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2003/091190 (06.11.2003 Gazette 2003/45)

(21) Anmeldenummer: **03718790.3**

(22) Anmeldetag: **25.04.2003**

(54) ALKOXYLATGEMISCHE UND DIESE ENHALTENDE WASCHMITTEL

ALKOXYLATE MIXTURES AND DETERGENTS CONTAINING THE SAME

MELANGES D'ALKOXYLATE ET LESSIVES LES CONTENANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

• **SCHOLTISSEK, Martin
67157 Wachenheim (DE)**

• **TROPSCH, Jürgen
67354 Römerberg (DE)**

• **BAUR, Richard
67112 Mutterstadt (DE)**

(30) Priorität: **26.04.2002 DE 10218752**

18.09.2002 DE 10243361

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

02.02.2005 Patentblatt 2005/05

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 616 026 WO-A-01/77276

WO-A-91/09925 WO-A-92/14808

WO-A-93/18188 DE-A- 2 448 532

DE-A- 4 237 178

(73) Patentinhaber: **BASF SE**

67056 Ludwigshafen (DE)

Bemerkungen:

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

(72) Erfinder:

• **RULAND, Alfred
69198 Schriesheim (DE)**

EP 1 501 775 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Alkoxylatgemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylatgemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

5 [0002] Waschmittel im Sinne dieser Erfindung dienen in der Regel zum Waschen von mehr oder weniger flexiblen Materialien, vorzugsweise solchen, die natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasermaterialien enthalten oder daraus bestehen und die demzufolge zumindest teilweise einen textilen Charakter aufweisen.

10 [0003] Waschmittel dieser Art sind im Stand der Technik vielfach beschrieben worden. Einen sehr guten Überblick über die Wirkungsweise und die Zusammensetzung von Waschmitteln findet man beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A8, (1986), Seiten 315 ff, Stichwort "Detergents" sowie in Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000. Die Waschmittel enthalten ein Tensid oder mehrere Tenside aus gleichen oder unterschiedlichen Tensidgruppen und in der Regel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, die entweder zur Konfektionierung erforderlich sind und/oder die einer Anpassung der Waschmittel an den geplanten speziellen Verwendungszweck oder die Art der Anwendung (Waschen von Hand oder in Maschinen) dienen. Bestandteile, die neben den verschiedenen Tensiden in wechselnden Kombinationen und Anteilen in vielen Waschmitteln eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Builder (Sequestrierungsmittel) und Co-Builder, pH-Regulatoren, wie anorganische oder organische Säuren, anorganische oder organische Basen und Puffersysteme, Ionenaustauscher, Dispergiermittel, Schmutztragemittel, Verdickungsmittel, Enzyme, Bleichsysteme, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilisatoren, wie Harnstoff oder Alkohole, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, beispielsweise solche, die Iod enthalten oder die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen, wie Dichloroisocyanurat, Parfüm, Farbstoffe, optische (fluoreszierende) Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Stell- und Konfektionierungsmittel und desinfizierende Verbindungen. Wesentlichen Anteil an der Reinigungswirkung der im Stand der Technik beschriebenen Waschmittel haben die darin enthaltenen Tenside. Verwendung finden ionische Tenside und zwar sowohl anionische Tenside wie beispielsweise Alkoholsulfate, 25 Alkoholethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Sulfosuccinate als auch kationische Tenside, wie beispielsweise C_8 bis C_{16} -Dialkyldimethylammoniumsalze, Dialkoxydimethylammoniumsalze oder Imidazoliniumsalze mit langkettigem Alkylrest.

30 [0004] Auch der Einsatz von amphoteren Tensiden, beispielsweise von Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie C_6 - C_{18} -Alkylbetainen oder C_6 - C_{15} -Alkylsulfobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden ist bereits beschrieben worden.

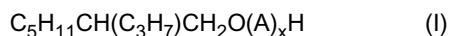
35 [0005] Auch nichtionische Tenside, insbesondere auch Alkoxylate und Polyglycoside von Alkanolen mit insbesondere 8 bis 20 C-Atomen sowie Alkoxyaten von Alkylaminen und Alkylamiden werden in Waschmitteln eingesetzt. Es ist insbesondere auch bekannt, Alkoxylate von Oxoalkoholen mit 10 bis 13 C-Atomen als Tenside in Waschmitteln einzusetzen. In der DE-A-100 29 692 sind derartige Alkoxylate beschrieben.

[0006] DE 24 48 532 A offenbart Gemische von Tensiden bestehend aus primären und sekundären C_{8-15} -Alkoholen mit verschiedenen Anteilen an Ethylenoxid. Eine Mischung enthaltend 2-Propyl-heptanol als Basisalkohol wird in diesem Dokument nicht genannt.

40 [0007] Im Interesse eines möglichst sparsamen Stoffeinsatzes, hoher Wirtschaftlichkeit und geringer Umweltbelastung streben die Waschmittelhersteller nach einer stetigen Verbesserung der Wirksamkeit ihrer Produkte und insbesondere der darin enthaltenen Tenside.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkoholalkoxylat-Tensidsystemen, die in Wasch- und Reinigungsmitteln zu einer verbesserten Schmutzentfernung führen und das Leistungsspektrum der Wasch- und Reinigungsmittel verbessern.

45 [0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Alkoxylatgemisch, enthaltend 10 bis 90 Gew.% mindestens eines Alkoxylats der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

50 A Ethylenoxy

x Zahl von 3 bis 12, und

10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Alkoxylats der allgemeinen Formel (II)

55



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃-C₁₀-Akylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

5 wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

m ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24,

10 v Zahl im Bereich von 3 bis 15,

w 0, wobei im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I)

15 85 bis 96 Gew.% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

4 bis 15 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat,

20 im Gemisch vorliegen.

[0010] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Alkoxylatgemische, die sich von kürzerkettigen und längerkettigen Alkanolen ableiten, ein gegenüber bekannten Systemen deutlich verbessertes Waschverhalten zeigen. Die Verbesserung ist insbesondere im Vergleich zum Einsatz von ausschließlich kurzkettigen Alkanolethoxylaten deutlich. Die Verwendung derartiger kurzkettiger Alkanolalkoxylate in Detergenzzusammensetzungen ist an sich bekannt.

[0011] WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxyaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

[0012] WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

[0013] In der US 2,508,036 sind Ethoxylate von 2-n-Propylheptanol mit 5 bis 15 mol Ethylenoxid beschrieben. Es ist angegeben, dass die Alkoxylate ein verbessertes Benetzungsverhalten in wässrigen Lösungen zeigen und daher in Waschmitteln in Kombination mit Buildern eingesetzt werden können.

[0014] Im folgenden werden die kurzkettige und die langkettige Alkanolalkoxylatkomponente der erfindungsgemäßen Alkoxylatgemische näher erläutert.

[0015] Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (I). Entsprechend enthalten sie 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (II).

[0016] Im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) hat A die Bedeutung Ethylenoxy.

[0017] Dabei hat C₃H₇ im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise die Bedeutung n-C₃H₇.

[0018] Die Herstellung von 2-Propylheptanol(en) kann ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erfolgen. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 3268, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313. Die Hydrierung des Aldolkondensationsprodukt folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

[0019] Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z. B. Marcel Guerbet, C. R. Acad Sei Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron 1967, Vol. 23, Seiten 1723 - 1733, hinzuweisen.

[0020] Geeignete einfach verzweigte Alkylreste sind auch 2-Octyl-, 3-Octyl- usw., 2-Nonyl-, 3-Nonyl- usw., 2-Decyl-, 3-Decyl- usw., 2-Undecyl-, 3-Undecylreste usw. Entsprechende Alkohole können durch Addition von Wasser an Olefine, z. B. alpha-Olefine, hergestellt werden.

[0021] 5 Geeignete mehrfach verzweigte Alkylreste enthalten einen oder zwei, vorzugsweise einen Methyl- oder Ethylsubstituenten. Ein Beispiel ist der (6-Ethyl) - 2 - nonylrest. Der entsprechende Alkohol ist durch Umsetzung von 2-Ethylhexanal mit Aceton und ausschließende Hydrierung zugänglich.

[0022] 10 In der allgemeinen Formel (I) ist x eine Zahl von 3 bis 12. Die Werte von x stellen Mittelwerte dar, da bei der Alkoxylierung von Alkanolen in der Regel eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten wird. Daher kann x, wie auch die nachstehend diskutierten v und w von ganzzahligen Werten abweichen. Die Verteilung des Alkoxylierungsgrades kann in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden. Der Mittelwert der Homologenverteilung wird durch die angegebene Zahl x dargestellt.

[0023] 15 Im längerkettigen Alkoxylat der allgemeinen Formel (II) haben A und B vorzugsweise die vorstehende Bedeutung. m ist eine ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24, vorzugsweise von 12 bis 18, besonders bevorzugt von 12 bis 15. Der Alkyrest C_mH_{2m+1} kann dabei linear oder einfach oder mehrfach verzweigt sein. Es können auch Gemische von 20 linearen und verzweigten Alkylresten vorliegen. Sie können aus beliebigen geeigneten Quellen stammen. Die linearen Alkohole sind nativen oder synthetischen Ursprungs. Unter den verzweigten Alkoholen sind beispielsweise zu nennen:

- Oxoalkohole auf Basis von linearen oder verzweigten Olefinen,
- sekundäre Alkohole, beispielsweise gewonnen durch Paraffinoxidation,
- Alkohole, gewonnen durch den SHOP-Prozess,
- Alkohole, erhältlich über die GTL-Technologie,
- Alkohole, erhältlich über die Fischer-Tropsch-Technologie,
- Alkohole, erhältlich über Gerüstisomerisierung der zur Oxierung eingesetzten Olefine entsprechend WO 98/23566.

[0024] 30 Geeignete Alkohole, die verzweigt sind, weisen die Hydroxylgruppe z. B. in 2-, 3-, 4-Position usw. auf. Der Alkylrest kann linear oder nochmals verzweigt sein und z. B. Methyl- oder Ethylsubstituenten tragen.

[0025] 35 Beispiele geeigneter Alkohole sind 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol, 2-Hexadecanol, jeweils zugänglich durch Addition von Wasser an α -Olefine, (7-Ethyl)- 3-decanol bzw. (3-Methyl - 6 - ethyl)- 2-nonanol, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethyl-hexanal mit Methylethylketon und anschließende Hydrierung, 2-Hexadecanol bzw. 2-Octadecanol, erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} - Aldehyd mit Aceton, 3- Nonadecanol bzw. (3-Methyl) - 2- octadecanol, (3-Methyl) - 2 - hexadecanol, 3- Heptadecanol, erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} - Aldhyd mit Methylethylketon. Die Umsetzungsprodukte auf Basis von C_{13}/C_{15} - Aldehyd sind in technischen Gemisch zu etwa 40 - 50 % in alpha-Position verzweigt.

[0026] 40 Beispiele weiterer geeigneter Alkohole sind lineare C_{12-14} - Alkane mit einer Hydroxylgruppe in einer nicht endständigen Position entlang der Kette bzw. Gemische davon (z. B. Softanol® - Alkohole von Nippon Shokubai oder Tergitol®- Alkohole von Dow).

[0027] 45 v ist eine Zahl im Bereich von 3 bis 15. w hat den Wert 0. Es kann auf die vorstehenden Ausführungen zu x bei den kürzerkettigen Alkoholalkoxylaten verwiesen werden.

[0028] 50 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylatgemischen, wie sie vorstehend beschrieben sind, bei dem Alkanole der allgemeinen Formel $C_mH_{2m+1}OH$ und 2-Propylheptanol mit der angegebenen Bedeutung für m mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen umgesetzt werden und vor oder nach dem Alkoxylieren oder nach einem teilweisen Alkoxylieren miteinander gemischt werden.

[0029] 55 Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden, Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere der Verteilung des Alkoxylierungsgrades.

[0030] 60 Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von $BF_3 \times H_3PO_4$, BF_3 Dietherat, BF_3 , $SbCl_5$, $SnCl_4 \times 2 H_2O$, Hydrotalcit. Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

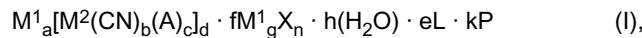
[0031] 65 Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxylat kann durch einen Zwei-Stufen-Prozess gewonnen werden.

[0032] 70 Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden, (Vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S.180).

[0033] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewisäuren, wie AlCl_3 oder BF_3 . (Vergl. P.H.Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

[0034] Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

[0035] Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE-A-10117273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:



in der

- M¹ mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^{+} , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

[0036] Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Galensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

[0037] Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

[0038] Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

[0039] Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

[0040] Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

[0041] Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew. %) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew. %) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

[0042] Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

[0043] Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

[0044] Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkt Fällung, "incipient wetness"-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

[0045] Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

[0046] Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm, bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm.

[0047] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

[0048] Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

[0049] Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

[0050] Die erfindungsgemäßen Alkoxylatgemische werden vorzugsweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, in denen sie zu einer Verbesserung der Wascheigenschaften führen. Die Erfindung betrifft auch ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein wie vorstehend beschriebenes Alkoxylatgemisch. Das Alkoxylatgemisch wird dabei üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt. Das Wasch- oder Reinigungsmittel wird vorzugsweise zum Waschen oder Reinigen von Textilien verwendet.

[0051] Der Mindestanteil der erfindungsgemäßen Alkoxylatgemische am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Waschmittel wird so bemessen, dass sich eine signifikante Wirkung dieses Zusatzes zeigt. In der Regel wird eine gute Waschwirkung, insbesondere eine sehr gute Primärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Waschmittel erreicht, wenn der Anteil der Gemische in dem erfindungsgemäßen Waschmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% beträgt.

[0052] Waschmittel im Sinne dieser Erfindung dienen in der Regel zum Waschen von mehr oder weniger flexiblen Materialien, vorzugsweise solchen, die natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasermaterialien enthalten oder daraus bestehen und die demzufolge in der Regel zumindest teilweise einen textilen Charakter aufweisen. Die faserhaltigen oder aus Fasern bestehenden Materialien können prinzipiell in jeder im Gebrauch oder der Herstellung und Verarbeitung vorkommenden Form vorliegen. Beispielsweise können Fasern ungeordnet in Form von Flocke oder Haufwerk, geordnet in Form von Fäden, Garnen, Zwirnen, oder in Form von Flächengebilden wie Vliesen, Lodenstoffen oder Filz, Gewirken, in allen denkbaren Bindungsarten vorliegen.

[0053] Es kann sich um Rohfasern oder um Fasern in beliebigen Verarbeitungsstadien handeln und es können natürliche Eiweiß- oder Zellulosefasern wie Wolle, Seide, Baumwolle, Sisal, Hanf, Kokosfasern oder Synthesefasern wie beispielsweise Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern sein.

[0054] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch zur Reinigung von faserhaltigen Materialien, wie z. B. rückenbeschichteten Teppichen mit geschnittenem oder ungeschnittenem Flor dienen.

[0055] Die Zusammensetzungen der Waschmittel werden vorzugsweise den verschiedenen Zwecken angepasst, wie es dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig ist. Hierzu können den erfindungsgemäßen Waschmitteln alle zweckentsprechenden aus dem Stand der Technik bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden.

[0056] In Waschmitteln können neben den erfindungsgemäßen Gemischen beispielsweise vorliegen:

- Builder und Cobuilder, wie Polyphosphate, Zeolithe, Polycarboxylate, Phosphonate oder Komplexbildner
- ionische Tenside, wie Alkoholsulfate/-ethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate und andere Alkoholsulfate/-ethersulfate
- andere nichtionische Tenside, wie Alkylaminalkoxylate, Alkylpolyglucoside
- optische Aufheller,
- Farübertragungsinhibitoren, wie Polyvinylpyrrolidon der Molmassen 8.000 bis 70.000, Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1:10 bis 2:1 und Molmassen von 8.000 bis 70.000 sowie Poly-4-vinylpyridin-N-oxide mit Molmassen von 8.000 bis 70.000.
- Stellmittel, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat
- Soil Release-Mittel
- Inkrustationsinhibitoren
- Bleichsysteme, enthaltend Bleichmittel, wie Perborat, Percarbonat und Bleichaktivatoren, wie Tetraacetylethylen-diamin sowie Bleichstabilisatoren
- Parfum/-öle
- Schaumämpfer, wie Silikonöle
- Enzyme, wie Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Proteasen
- Alkalispender, wie lösliche Alkalisilikate, z. B. Pentanatriummethasilikat, Natriumcarbonat.

[0057] In flüssigen Waschmitteln können beispielsweise zusätzlich Lösungsmittel, wie Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propanoglycol, Butylglycol usw. eingesetzt werden.

[0058] In tablettenförmigen Waschmitteln können zusätzlich Tablettierhilfsmittel, wie Polyethylenglycole mit Molmassen von mehr als 1000 g/mol, Polymerdispersionen sowie Tablettensprengmittel, wie Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, wie Zitronensäure und Natriumbicarbonat eingesetzt werden. Eine detailliertere Ausführung möglicher Inhaltsstoffe wird nachfolgend gegeben.

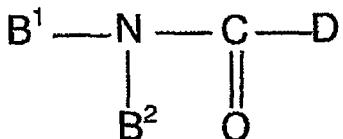
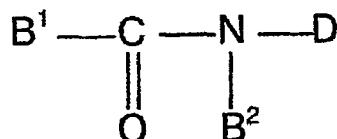
[0059] In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische mit anderen nichtionischen Tensiden, wie Alkylaminalkoxilaten, Alkylamidalkoxilaten, Alkylpolyglucosiden, oder mit ionischen, vorzugsweise anionischen, Tensiden, wie z. B. Alkoholsulfat/-ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, α -Olefinsulfonaten, Sulfosuccinaten, oder mit amphoteren Tensiden, wie z. B. Alkylaminoxiden, oder Betainen zu kombinieren.

[0060] Im Folgenden werden Beispiele für zur Kombination geeignete Tenside unterschiedlicher Natur genannt:

Eine Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 6 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen



10

wobei B^1 ein C_6 - bis C_{22} -Alkyl, B^2 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B^1 für C_{10} - bis C_{18} -Alkyl, B^2 für CH_3 und D für einen C_5 - oder C_6 -Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend 15 aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C_{10} - bis C_{18} -Carbonsäuren.

[0061] Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der

R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

25 R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

A^1 für C_2 - bis C_4 -Alkylen steht,

y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

30 **[0062]** Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{-C}_4\text{H}_9$ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_4\text{-C}_2\text{H}_5$ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C_8 - bis C_{18} -Fettsäuremethylestern.

35 **[0063]** Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

40 **[0064]** Die zusätzlichen nichtionischen Tenside ("Niotenside") liegen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, vor allem 0,5 bis 20 Gew.-%, vor.

45 **[0065]** Man kann zusätzlich einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C_8 bis C_{22} -Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

50 **[0066]** Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, C_{12} - C_{18} -Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylssulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

55 **[0067]** Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C_8 - bis C_{22} -Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C_8 - bis C_{22} -, vorzugsweise einen C_{10} - bis C_{18} -Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C_8 - bis C_{22} -Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C_8 - bis C_{22} -Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid und Butylenoxid-einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

60 **[0068]** Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C_8 - bis C_{24} -, vorzugsweise C_{10} - bis C_{18} -Alkan-sulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von gesättigten und/oder ungesättigten C_8 - bis C_{24} -Carbonsäuren.

65 **[0069]** Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C_8 - bis C_{20} -Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise

lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

[0070] Weiterhin eignen sich als anionische Tenside noch C₈- bis C₂₄-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw.- disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffin-gemischen), Alkylphosphate, Acylsethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsäuren, Alkenylbernsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobernsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxylalkylsarkosinate.

[0071] Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

[0072] Die anionischen Tenside liegen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 bis 30 Gew.-%, vor allem 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-% vor. Werden C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, zum Einsatz.

[0073] Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Anionentenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

[0074] Ferner können die erfindungsgemäß einzusetzenden Tensidgemische mit kationischen Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C₈-bis C₁₆-Dialkyldimethylammoniumsalzen, Dialkoxydimethylammoniumsalzen oder Imidazoliniumsalzen mit langkettigem Alkylrest; und/oder mit amphoteren Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z. B. C₆-C₁₈-Alkylbetainen oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetainen oder Alkylamidobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden kombiniert werden.

[0075] Ferner können kationische Tenside eingesetzt werden, wie sie in der WO 99/19435 beschrieben sind.

[0076] In der Regel werden die erfindungsgemäß einzusetzenden Gemische mit Buildern (Sequestrierungsmitteln) wie z. B. Polyphosphaten, Polycarboxilaten, Phosphonaten, Komplexbildnern, z. B. Methylglycidiessigsäure und deren Salze, Nitritoliessigsäure und deren Salze, Ethyldiamintetraessigsäure und deren Salze sowie gegebenenfalls mit Co-Buildern kombiniert.

[0077] Einzelne zur Kombination mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Gemischen gut geeignete Buildersubstanzen seien im Folgenden aufgezählt:

35 Geeignete anorganische Builder sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in der US-A-4604224.

40 [0078] Als Builder geeignete kristalline Silicate sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate. Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat sind ebenfalls verwendbar.

[0079] Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. - Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

[0080] Übliche, als anorganische Builder eingesetzte Phosphate sind Alkaliorthophosphate, und/oder -Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphosphat.

[0081] Die genannten Builder-Komponenten können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0082] Ferner ist es in vielen Fällen zweckmäßig den erfindungsgemäßen Waschmitteln Co-Builder zuzufügen. Beispiele für geeignete Substanzen sind im Folgenden aufgelistet:

55 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel zusätzlich zu den anorganischen Buildern 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.

[0083] Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

5 Phosphonsäuren wie z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) Hexamethylendiamin-tetra (methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure);

10 C₄-bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

15 C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobiosäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

20 Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylen-diamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

[0084] Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

20 Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

25 Co- und Terpolymere ungesättigter C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere aus der unten angegebenen Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%, aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% einpolymerisiert sein können.

[0085] Als ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

[0086] Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

[0087] Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₂- bis C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁- bis C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂- bis C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

[0088] Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

[0089] Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁- bis C₈-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

[0090] Als organische Cobuilder eignen sich auch Homopolymere der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure, insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure,

Copolymere von Dicarbonsäuren, wie z. B. Copolymeren von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000; Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymeren von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

[0091] Ppropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.

[0092] Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu ppropfende Komponente, aufgeppropft werden.

[0093] Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu ppropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

[0094] Als Ppropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. sauer oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5000$ wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - bis C_{22} -Alkohole. (vgl. US-A-5756456)

[0095] Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 und EP-A-656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

[0096] Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 und EP-A-581452.

[0097] Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - bis C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - bis C_{25} -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6 - bis C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - bis C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0098] Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibemsteinsäure, Oxydibemsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z. B. Agaricinsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

[0099] Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

[0100] Weitere geeignete (Co)builder sind in WO 99/19435 beschrieben.

[0101] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern, den anionischen Tensiden und/oder den nichtionischen Tensiden, 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

[0102] Häufig ist es auch zweckmäßig, den erfindungsgemäßen Waschmitteln Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, wie z. B. Perborat, Percarbonat und gegebenenfalls Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin, + Bleichstabilisatoren sowie gegebenenfalls Bleichkatalysatoren zuzusetzen.

[0103] In diesen Fällen enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z. B. Diper-oxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoperoxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z. B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z. B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren.

[0104] Als Bleichaktivatoren eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-nonenoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoxyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylenediamin und -ethylenediamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoin wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacylsulfurylamine, z. B. NN'-Dimethyl-NN'-diacetylsulfurylamin oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyisulfurylamin;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam;
- Anthranilderivate wie z. B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Oximester und Bisoximester wie z. B. O-Acetylacetoxim oder Bis(isopropyliminocarbonat);
- Carbonsäureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoësäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- Enolester wie z. B. Isopropenylacetat;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;

- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- ammoniumsubstituierte Nitrile wie z. B. N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- α -Acyloxypolyacrylamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position;
- kationische Nitrile, wie in DE-A-101 48 577 beschrieben.

[0105] Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet. Weitere geeignete Bleichkatalysatoren sind in WO 99/19435 beschrieben.

[0106] Weitere einsetzbare Bleichsysteme auf Basis von Arylimidoperalkansäuren sind in EP-A-0 325 288 und EP-A-0 490 409 beschrieben.

Bleichstabilisator

[0107] Dabei handelt es sich um Additive, die Schwermetallspuren absorbieren, binden oder komplexieren können. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Zusätze mit bleichstabilisierender Wirkung sind polyanionische Verbindungen wie Polyphosphate, Polycarboxylate, Polyhydroxypolycarboxylate, lösliche Silikate als vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere als neutrale Na- oder Mg-Salze, die relativ schwache Bleichstabilisatoren sind. Starke erfindungsgemäß verwendbare Bleichstabilisatoren sind beispielsweise Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycidiessigsäure (MGDA), β -Alanidiessigsäure (ADA), Ethylendiamin-N,N'-diessuccinat (EDDS) und Phosphonate wie Ethylendiamintetramethylenphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in Form der Säuren oder als teilweise oder vollständig neutralisierte Alkalimetallsalze. Vorzugsweise werden die Komplexbildner in Form ihrer Na-Salze eingesetzt.

[0108] Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäßen Waschmittel auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich, siehe z. B. US 4,033,718.

[0109] Für eine Reihe von Anwendungsfällen ist es zweckmäßig, wenn die erfindungsgemäßen Waschmittel Enzyme enthalten. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase. Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym. Auch die Verwendung von Peroxidases zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Waschmittel noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

[0110] Die Bestandteile von Waschmitteln sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die obigen und die weiter unten folgenden Listen geeigneter Bestandteile geben nur einen exemplarischen Ausschnitt der bekannten geeigneten Bestandteile wieder.

[0111] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- Bekannte Dispergiermittel, wie Naphthalinsulfonsäurekondensate oder Polycarboxilate, Schmutztragemittel, Soil release Agentien, wie Polyetherester, Inkrustationsinhibitoren, pH-regulierende Verbindungen wie Alkalien bzw. Alkalispender (NaOH, KOH, Pentanatriummetasilikat, Natriumcarbonat) oder Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure) Puffersysteme, wie Acetat oder Phosphatpuffer, Ionenaustauscher, Parfüm, Farbstoffe, Vergrauungsinhibitoren, optische (fluoreszierende) Aufheller, Farübertragungsinhibitoren wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Biozide, wie Isothiazolinone oder 2-Bromo-2-nitro-1,3-propandiol, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilisatoren, wie Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurzkettige Fettsäuren, Harnstoff, Alkohole oder Phosphorsäurealkyl-arylester, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, z. B. Siliconöle, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, wie z. B. solche

die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen wie Dichlorisocyanurat oder die Iod enthalten, Verdickungsmittel und Stell- und Konfektionierungsmittel.

Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymer

5 [0112] Geeignete Soil-Release-Polymer und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethyenglycol und/oder Propyenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder 10 aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei-und/oder mehrwertigen Alkoholen 15 und Dicarbonsäure.

15 [0113] Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A- 272 033 und US-A 5,142,020.

20 [0114] Weitere geeignete Soil-Release-Polymer sind amphiphile Ppropf- oder Copolymer von Vinyl-und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

Farübertragungsinhibitoren

25 [0115] Als Farübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymer des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B- 22 32 353, DE-A-28 14 287, DE-A-28 14 329 und DE-A-43 16 023.

30 [0116] Geeignete Polyvinylpyridinbetaine sind z. B. in Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000, Seite 113 beschrieben.

35 [0117] Neben der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln für die Textilwäsche im Haushalt sind die erfindungsgemäß verwendbaren Waschmittelzusammensetzungen auch im Bereich der gewerblichen Textilwäsche und der gewerblichen Reinigung einsetzbar. In der Regel wird in diesem Einsatzbereich Peressigsäure als Bleichmittel eingesetzt, die als wäßrige Lösung der Waschflotte zugesetzt wird.

Verwendung in Textilwaschmitteln

35 [0118] Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, mindestens eines anionischen und/- oder nichtionischen Tensids, einschließlich der erfindungsgemäßem Gemische,
- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, mindestens eines organischen Cobuilders,
- 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Bleichaktivators, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,
- 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-%, eines Bleichkatalysators,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5%, eines polymeren Farübertragungsinhibitors,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Lipase,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0% Gew.-% eines Soil-Release-Polymer,

ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.

[0119] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Builder sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolith A und P sowie amorphe und kristalline Na-Silikate sowie Schichtsilikate.

55 [0120] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte organische Cobuilder sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylester- Terpolymere und Citronensäure.

[0121] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Bleichmittel sind Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat.

[0122] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anionische Tenside sind lineare und leicht verzweigte Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate/ethersulfate und Seifen.

[0123] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Protease, Lipase, Amylase und Cellulase. Von den handelsüblichen Enzymen werden dem Waschmittel in der Regel Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase, Desazym und Esperase. Eine geeignete Lipasen ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym.

[0124] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymer sind Ppropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500-8.000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, Polyethylenterephthalate/Oxyethylenterephthalate der Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 sowie Blockpolykondensate gemäß DE-A-44 03 866.

[0125] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Farübertragungsinhibitoren sind lösliche NVP-Homopolymeren und/oder Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymere mit Molmassen über 5.000.

[0126] Die Waschmittel liegen häufig in fester, pulverförmiger Form vor, und enthalten dann in der Regel zusätzlich übliche Stellmittel, die ihnen eine gute Rieselfähigkeit, Dosierbarkeit und Löslichkeit verleihen und die das Zusammenbacken und Stauben verhüten, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat.

[0127] Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmittel enthalten. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis 8 Gew.-% an Stellmitteln.

[0128] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schütttdichten im Bereich von 300 bis 1.200, insbesondere 500 bis 950g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schütttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Kompakt- oder Ultra-Kompaktwaschmittel sowie Extrudate weisen ein Schüttgewicht > 600 g/l auf. Diese gewinnen immer mehr an Bedeutung.

[0129] Sofern sie in flüssiger Form eingesetzt werden sollen, können sie als wässrige Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vorliegen. In flüssigen Waschmitteln können zusätzlich Lösungsmittel wie Ethanol, i-Propanol, 1,2-Propylenglykol, oder Butylglykol verwendet werden.

[0130] Bei gelförmigen erfindungsgemäßen Waschmitteln können zusätzlich Verdicker, wie z. B. Polysaccharide und/oder schwach vernetzte Polycarboxylate (beispielsweise Carbopol® der Fa. Goodrich) eingesetzt werden.

[0131] Bei tablettenförmigen Waschmitteln werden zusätzlich Tablettierhilfsmittel wie z. B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol, Polymerdispersionen, und Tablettensprengmittel wie Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Citronensäure + Natriumbicarbonat, um nur einige zu nennen, benötigt.

[0132] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Gemische bei der Herstellung von Waschmitteln.

[0133] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Waschverfahren unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Waschmittels.

[0134] Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Herstellungsbeispiele

[0135] Der Alkohol und KOH (fein gepulvert) wurden vermischt und bei 80°C und 40 mbar über 1 Stunde entwässert. Das Reaktionsprodukt wurde in einen Autoklaven gegeben, der Autoklav 2 mal mit Stickstoff inertisiert und dann auf 120°C erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten wurde Ethylenoxid bis zu einem Maximaldruck von 1 bar zudosiert. Man hielt 5 min bei diesem Druck, steigerte den Druck dann durch Zugabe von Ethylenoxid innerhalb 60 min auf 3 bar, hält 5 Stunden bei diesem Druck und steigerte schließlich den Druck bis auf 6 bar. Bei der letzten Dosierung wurde nur soviel Ethylenoxid zugegeben, bis die unten angegebene Menge Ethylenoxid erreicht war. Der Druck wurde dann durch Zudosierung von Stickstoff bei 6 bar gehalten. Nach weiteren 10 Stunden Reaktionszeit wurde auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, und der Reaktionsaustrag wurde ausgefüllt. Am Rotationsverdampfer wurden flüchtige Anteile bei 30 mbar und 80°C entfernt.

Beispiel 1

2-Propylheptanol + 5 EO

[0136] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 661 g Ethylenoxid (15,0 mol) und 2,3 g KOH verwendet.

Beispiel 2

2-Propylheptanol + 7 EO

5 [0137] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 925 g Ethylenoxid (21,0 mol) und 2,8 g KOH verwendet.

Beispiel 3

2-Propylheptanol + 10 EO

10 [0138] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 1.322 g Ethylenoxid (30,0 mol) und 3,6 g KOH verwendet.

Beispiel 4

15 iso-C13-Alkohol 5 EO

[0139] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 441 g Ethylenoxid (10,0 mol) und 1,7 g KOH verwendet.

Beispiel 5

20 iso-C13-Alkohol 7 EO

[0140] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 617 g Ethylenoxid (14,0 mol) und 2,0 g KOH verwendet.

25 Beispiel 6

iso-C13-Alkohol 11 EO

30 [0141] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 969 g Ethylenoxid (22,0 mol) und 2,7 g KOH verwendet.

Anwendungsbeispiele

[0142]

35	Waschbedingungen	Primärwäsche		
	Gerät	Launder-o-meter von Atlas, Chicago USA		
	Waschflotte	250 ml		
	Waschdauer	30 min. bei angegebener Temperatur (einschließlich Aufheizzeit)		
40	Waschmitteldosierung	4,5 g/l		
	Wasserhärte	3 mmol/l	Ca: Mg 4 : 1	
	Flottenverhältnis	1:12,5		
45	Prüfgewebe		Hersteller	
	wfk 10C	Wollfett/Pigment auf Baumwolle	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
	wfk 10D	Hautfett/Pigment auf Baumwolle	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
	wfk 20D	Hautfett/Pigment auf Mischgewebe	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
50	wfk 10PF	Pflanzenfett/Pigment auf Baumwolle	wfk	Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
	EMPA 101	Olivenöl/Ruß auf Baumwolle	EMPA	Testmaterialien, St. Gallen, Schweiz

55 [0143] Die gewaschenen Prüfgewebe werden mit einem Photometer von Datacolor (Ekepho 2000) vermessen. Angegeben ist die Schmutzentfernung in Prozent. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher die Schmutzentfernung ist. Waschformulierung

Natriumcarbonat	12 %
-----------------	------

(fortgesetzt)

5	Natriumperborat-monohydrat	14,4 %
	Natriumsilikat	3 %
	Natriumsulfat	4 %
	Seife	0,5 %
	Copolymer AS/MS 7 : 3	5 %
	TAED	4 %
10	Carboxymethylcellulose	1,2 %
	Zeolith A	30 %
	erfindungsgemäße Tenside	wie angegeben
	Wasser	Rest auf 100%

R = Remissionswert bei 460 nm

15

[0144] Die Ergebnisse der Waschversuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

					Gewebetyp wfk 10C	wfk 10D	wfk 20 D	wfk 10 PF	EMPA 101
Tensid 1 aus Beispiel	Tensid 2 aus Beispiel	Menge Tensid 1 [%]	Menge Tensid 2 [%]	Wasch temperatur	Schmutz- entf. in %				
1	-	6	-	25°C	5,2	0,4	4,0	-	-
1	4	3	3	25°C	-	19,9	26,2	-	-
1	5	3	3	25°C	7,7	20,4	22,5	-	-
1	-	6	-	40°C	6,1	0,4	3,5	6,9	3,3
1	4	3	3	40°C	23,2	29,5	32,5	26,3	7,7
1	5	3	3	40°C	17,6	24,6	30,8	-	11,1
1	6	4	2	40°C	25,0	30,6	31,1	28,7	6,3
1	-	6	-	60°C	13,1	0,7	5,9	15,8	7,5
1	4	3	3	60°C	40,8	48,9	27,7	29,4	-
1	5	3	3	60°C	28,1	32,2	59,5	-	11,3
1	6	4	2	60°C	23,4	40,8	31,7	40,1	16,9
2	-	6	-	40°C	4,9	26,0	10,3	5,7	9,2
2	4	3	3	40°C	15,8	46,1	21,5	11,8	12,2
2	5	3	3	40°C	19,4	37,9	36,8.	18,6	15,1
2	-	6	-	60°C	17,9	32,0	7,7	6,9	10,7
2	4	3	3	60°C	29,9	40,8	18,5	18,8	11,6
2	5	3	3	60°C	25,6	46,6	40,0	26,4	17,4
3	-	6	-	40°C	7,6	2,1	1,9	7,5	7,0
3	4	3	3	40°C	15,5	19,2	16,4	-	10,8
3	5	3	3	40°C	19,4	37,8	41,7	31,6	8,1
3	-	6	-	60°C	14,7	0,3	7,2	13,5	10,8
3	4	3	3	60°C	28,5	18,8	35,6	-	21,2
3	5	3	3	60°C	25,3	40,1	34,5	30,0	17,2

[0145] Wie aus den in der Tabelle zusammengefassten Ergebnissen hervorgeht, führt der Einsatz des erfindungsge-mäßen Alkoxylatgemisches zu einer deutlichen Verbesserung der Primärwaschwirkung im Waschmittel.

Beispiel 7

5

Herstellbeispiel: DMC-Katalysator

[0146] In einem Rührkessel mit einem Volumen von 301, ausgestattet mit einem Propellerrührer, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Sonde und Streulicht-Sonde, wurden 16000 g wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l) vorgelegt und unter Röhren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Röhren mit einer Röhreleistung von 0,4 W/l 9224 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 15 Minuten zugefahren.

[0147] Zu dieser Fällsuspension wurden 351 g Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugesetzt und die Mischung weitere 10 Minuten gerührt.

[0148] Anschließend wurden weitere 3690 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%) unter Röhren mit einer Röhrenergie von 1 W/l innerhalb 5 Minuten zudosiert.

[0149] Die Suspension wurde zwei Stunden nachgerührt. Der pH-Wert fiel in dieser Zeit von 4,02 auf 3,27 und blieb dann konstant. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend abfiltriert und auf dem Filter mit dem 6-fachen Kuchenvolumen an Wasser gewaschen.

[0150] Der feuchte Filterkuchen wurde getrocknet und mittels Spalt-Rotor-Mühle in Tridecanol® N dispergiert. Die dabei erhaltene Suspension hatte einen Multimetallcyanidgehalt von 5 Gew.-%.

2-Propylheptanol + 5 EO, 25 ppm DMC

[0151] 474 g (3,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, < 1% 2-Propyl-S-methylhexanol-1) und 0,567 g einer 5%-igen Suspension von Doppelmetallcyanid in 2-Propylheptanol-Isomerengemisch (25 ppm bezogen auf das Produkt) als Katalysator wurden bei einer Temperatur von 80 °C und ca. 1 mbar entwärmt, anschließend in einem 21 Druckautoklaven vorgelegt, dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 120 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden in 1,05 Stunden 660 g (15 Mol) Ethylenoxid kontinuierlich bei einem Druck von 0,1 bis 3,7 bar zudosiert (Druckrampe 6 bar/ 90 min). Nach vollständiger Oxidzugabe wurde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen (20 Minuten), danach auf 80 °C abgekühlt, dreimal mit Stickstoff gespült und entleert. Das so erhaltene Produkt wurde bei 80 °C am Rotationsverdampfer unter Vakuum (< 30 mbar) entgast (Reaktionsprodukt nicht filtriert).

35 Beispiel 8

2-Propylheptanol + 8 EO, 25 ppm DMC

[0152] Die Umsetzung wurde analog Beispiel 7 durchgeführt mit 474 g (3,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, 0,77 g Doppelmetallcyanid-Suspension und 1060 g (24,0 Mol) Ethylenoxid.

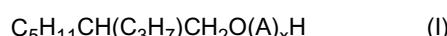
[0153] Die gemäß Beispiel 7 und 8 erhaltenen Produkte wurden analog zu den gemäß Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Produkten getestet.

45 Patentansprüche

1. Alkoxylatgemisch, enthaltend

10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (I)

50



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

55

x Zahl von 3 bis 12 und

10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (II)

$$C_m H_{2m+1} O(A)_v (B)_w H \quad (II)$$

mit der Bedeutung

- 5 A Ethylenoxy
B C₃-C₁₀-Alkyleneoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

- m ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24,
v Zahl im Bereich von 3 bis 15,
w 0, wobei im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I)

85 bis 96 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
4 bis 15 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

im Gemisch vorliegen

2. Gemisch nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Alkoxylat der allgemeinen Formel (II) m eine ganze Zahl im Bereich von 12 bis 18 ist.
 3. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylatgemischen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkanole der allgemeinen Formen $C_mH_{2m+1}OH$ und 2-Propylheptanol mit der angegebenen Bedeutung für m mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen umgesetzt werden und vor oder nach dem Alkoxylieren oder nach einem teiweisem Alkoxylieren miteinander gemischt werden, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppel-metallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgen kann.
 4. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein Alkoxylatgemisch gemäß Anspruch 1 oder 2.
 5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkoxylatgemisch in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, vorliegt.
 6. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß Anspruch 4 oder 5 zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

Claims

1. An alkoxylate mixture comprising
10 to 90% by weight of at least one alkoxylate of the general formula (I)

$$C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2O(A)_xH \quad (1)$$

where

A is ethyleneoxy,
x is a number from 3 to 12.

and

10 to 90% by weight of at least one alkoxylate of the general formula (II)

$C_m H_{2m+1} O(A)_v (B)_w H$ where (II)

A is ethyleneoxy,

B is C₃-C₁₀-alkyleneoxy or mixtures thereof,

where groups A and B may be present randomly distributed, alternately or in the form of two or more blocks in any order,

5 m is an integer in the range from 12 to 24,
v is a number in the range from 3 to 15,
w is 0, where, in the alkoxylate of the general formula (I),

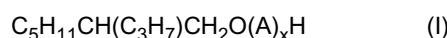
10 85 to 96% by weight of alkoxylates A1, in which C_5H_{11} has the meaning $n-C_5H_{11}$, and
4 to 15% by weight of alkoxylates A2, in which C_5H_{11} has the meaning $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ and/or $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$

15 are present in the mixture.

2. The mixture according to claim 1, wherein, in the alkoxylate of the general formula (II), m is an integer in the range from 12 to 18.
 3. A process for the preparation of alkoxylate mixtures according to claim 1 or 2, which comprises reacting alkanols of the general formula $C_mH_{2m+1}OH$ and 2-propylheptanol with the given meaning for m with ethylene oxide under alkoxylation conditions, and mixing them together before or after alkoxylation or after partial alkoxylation, where the alkoxylation can be carried out in the presence of a double-metal cyanide compound as catalyst.
 4. A detergent or cleaner comprising an alkoxylate mixture according to claim 1 or 2.
 5. The detergent or cleaner according to claim 4, wherein the alkoxylate mixture is present in an amount of from 0.01 to 80% by weight, based on the detergent or cleaner.
 6. The use of a detergent or cleaner according to claim 4 or 5 for the washing or cleaning of textiles.

Revendications

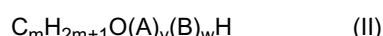
1. Mélange d'alcooxylates, contenant
10 à 90 % en poids d'au moins un alcooxylate de formule générale (1)



avec la signification

A éthylèneoxy
x nombre de 3 à 12, et

10 à 90 % en poids d'au moins un alcoxylate de formule générale (II)



avec la signification

A éthylèneoxy
B alkylèneoxy en C_3 - C_{10} ou leurs mélanges

55 les groupes A et B pouvant être présents répartis statistiquement, en alternance ou sous la forme de deux séquences ou plus dans un ordre quelconque.

m nombre entier dans la plage allant de 12 à 24.

v nombre dans la plage allant de 3 à 15,
w 0,

5 85 à 96 % en poids d'alcooxylates A1, dans lesquels C₅H₁₁ a la signification n-C₅H₁₁, et
4 à 15 % en poids d'alcooxylates A2, dans lesquels C₅H₁₁ a la signification C₂H₅CH(CH₃)CH₂ et/ou CH₃CH(CH₃)CH₂,
étant présents en mélange dans l'alcooxylate de formule générale (I).

- 10 2. Mélange selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** m est un nombre entier dans la plage allant de 12 à 18 dans l'alcooxylate de formule générale (II).
- 15 3. Procédé de fabrication de mélanges d'alcooxylates selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** des alcanols de formule générale C_mH_{2m+1}OH et du 2-propylheptanol avec la signification donnée pour m sont mis en réaction avec de l'oxyde d'éthylène dans des conditions d'alcoxylation et mélangés les uns avec les autres avant ou après l'alcoxylation ou après une alcoxylation partielle, l'alcoxylation pouvant avoir lieu en présence d'un composé de cyanure métallique double en tant que catalyseur.
4. Agent de lavage ou de nettoyage, contenant un mélange d'alcooxylates selon la revendication 1 ou 2.
- 20 5. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le mélange d'alcooxylates est présent en une quantité de 0,01 à 80 % en poids, par rapport à l'agent de lavage ou de nettoyage.
6. Utilisation d'un agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 4 ou 5 pour le lavage ou le nettoyage de textiles.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10029692 A [0005]
- DE 2448532 A [0006]
- WO 9411331 A [0011]
- WO 9411330 A [0012]
- US 2508036 A [0013]
- US 4287370 A [0018]
- US 5434313 A [0018]
- WO 9823566 A [0023]
- WO 9916775 A [0035] [0039]
- DE 10117273 A [0035]
- WO 0074845 A [0039] [0043]
- EP 0101893 W [0040] [0043]
- WO 9806312 A [0041]
- US 5158922 A [0041]
- WO 9511225 A [0061]
- WO 9919435 A [0075] [0100] [0105]
- US 4604224 A [0077]
- EP 451508 A [0084]
- EP 396303 A [0084]
- US 3887806 A [0088]
- DE 4313909 A [0088] [0091]
- US 5227446 A [0091]
- DE 4415623 A [0091]
- US 5756456 A [0094]
- EP 001004 B [0095]
- US 5399286 A [0095]
- DE 4106355 A [0095]
- EP 656914 A [0095]
- EP 454126 A [0096]
- EP 511037 B [0096]
- WO 9401486 A [0096]
- EP 581452 A [0096]
- WO 9719159 A [0101]
- DE 10148577 A [0104]
- US 5360569 A [0105]
- EP 453003 A [0105]
- WO 9421777 A [0105]
- EP 0325288 A [0106]
- EP 0490409 A [0106]
- US 4033718 A [0108]
- US 3557039 A [0113]
- GB 1154730 A [0113]
- EP 185427 A [0113]
- EP 241984 A [0113]
- EP 241985 A [0113]
- EP 272033 A [0113]
- US 5142020 A [0113]
- US 4746456 A [0114]
- US 4846995 A [0114]
- DE 3711299 A [0114]
- US 4904408 A [0114]
- US 4846994 A [0114]
- US 4849126 A [0114]
- DE 2232353 B [0115]
- DE 2814287 A [0115]
- DE 2814329 A [0115]
- DE 4316023 A [0115]
- DE 4403866 A [0124]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1986, vol. A8, 315 ff [0003]
- **Tai.** Formulating Detergents and Personal Care Products. AOCS Press, 2000 [0003]
- Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A1, 323, 328f [0018]
- **Marcel Guerbet.** C. R. Acad Sei Paris, vol. 128 (511), 1002 [0019]
- **Römpf.** Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag [0019]
- **Tetrahedron**, 1967, vol. 23, 1723-1733 [0019]
- **G.Gee et al.** J. Chem. Soc., 1961, 1345 [0032]
- **B. Wojtech.** Makromol. Chem., 1966, vol. 66, 180 [0032]
- **P.H.Plesch.** The Chemistry of Cationic Polymerization. Pergamon Press, 1963 [0033]
- **Tai.** Formulating Detergents and Personal Care Products. AOCS Press, 2000, 113 [0116]