

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058664 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014184

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 847.9 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BEHLER, Ansgar**

[DE/DE]; Siegfriedstr. 80, 46240 Bottrop (DE). **AL-
BERS, Thomas** [DE/DE]; Johannes-Hesse-Str. 31, 40597
Düsseldorf (DE). **FOLGE, Almut** [DE/DE]; Burgweg 4,
42799 Leichlingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: ALKYL MONOGLYCERIN ETHER DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: ALKYL MONOGLYCERIN ETHER DERIVATIVES

(57) Abstract: The invention relates to alk(en)yl ether ester carboxylic acids that are based on a polyol skeleton. The invention further relates to methods for producing such compounds and compositions containing such inventive compounds. Also disclosed is the use of inventive compounds or compositions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Alk(en)yletherester-carbonsäuren auf Basis eines Polyolgerüsts. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen, sowie Zusammensetzungen, die solche erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen.



WO 2004/058664 A2

Alkylmonoglycerinetherderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft Alk(en)yletherestercarbonsäuren auf Basis eines Polyolgerüsts. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen, sowie Zusammensetzungen, die solche erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen.

Anion tenside stellen eine wichtigste Komponente in oberflächenaktiven Zubereitungen, wie Spül-, Wasch- oder anderen Reinigungsmitteln sowie in kosmetischen Zubereitungen dar. Anion tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine gute Reinigungskraft und gute Wasserlöslichkeit aus. Anionische Tenside haben jedoch gegenüber nichtionischen Tensiden den Nachteil, dass sie eine schlechtere Hautverträglichkeit, insbesondere eine schlechtere Schleimhautverträglichkeit, schlechteres Schaumvermögen, und allgemein schlechtere sensorischer Eigenschaften aufweisen.

Es wurden in der Vergangenheit bereits viele Versuche unternommen, die oben genannten vorteilhaften Eigenschaften anionischer Tenside mit den vorteilhaften Eigenschaften der nichtionischen Tenside zu verbinden. Bis heute bestand jedoch das Problem, dass eine Verbesserung anionischer Tenside bezüglich ihrer Haut- und Schleimhautverträglichkeit und ihrer sensorischen Eigenschaften in der Regel mit einer Einbuße in Bezug auf die Reinigungskraft und Wasserlöslichkeit einherging.

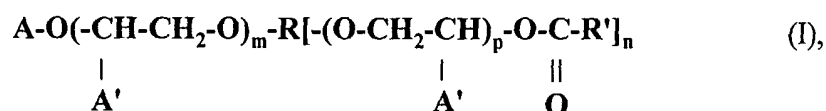
Es bestand daher ein Bedarf nach anionischen Tensiden, welche die milden Tensideigenschaften, die guten sensorischen Eigenschaften und das verbesserte Schaumvermögen von nichtionischen Tenside aufweisen, deren ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und Reinigungskraft jedoch nicht nachteilig beeinflusst wird. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Verfahren zur Herstellung solcher anionischer Tenside.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, anionische Tenside zur Verfügung zu stellen, die über milde Tensideigenschaften verfügen. Weiterhin lag der vorliegenden

Erfindung die Aufgabe zugrunde, anionische Tenside zur Verfügung zu stellen, die über eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit und insbesondere über eine ausgezeichnete Schleimhautverträglichkeit sowie bessere sensorische Eigenschaften verfügen. Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, anionische Tenside zur Verfügung zu stellen, die über eine oder mehrere der oben genannten Eigenschaften verfügen und deren Reinigungskraft und/oder deren Wasserlöslichkeit gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten anionischen Tensiden nicht oder nur geringfügig nachteilig beeinflusst wird. Weiterhin lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die besonders milde anionische Tenside mit gutem Schaumvermögen enthalten und die beispielsweise in wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen oder in kosmetischen Produkten eingesetzt werden können. Der vorliegenden Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich anionische Tenside mit einer oder mehreren der oben genannten Eigenschaften herstellen lassen.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben werden durch Alk(en)yletherestercarbonsäuren gelöst, die ein Polyolgerüst aufweisen, das eine Etherbindung einen gegebenenfalls alkoxylierten Alk(en)yletherrest und eine oder mehrere Carbonsäuregruppen oder eine oder mehrere Carbonsäuregruppen und eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen aufweist, sowie durch Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen, und durch Zusammensetzungen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I,



worin R für ein gesättigtes oder olefinisch ungesättigtes lineares oder verzweigtes, cycloaliphatisches oder heterocycloaliphatisches Polyolgerüst oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Polyolgerüst mit 2-16 C-Atomen, A für gesättigten oder olefinisch ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest oder einen aromatischen Alkylrest mit jeweils 2-20 C-Atomen, A' für H oder einen linearen oder verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis

10 C-Atomen steht und worin m und p jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20 und worin die Reste R' unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder olefinisch ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylrest oder einen Aryl- oder Heteroarylrest mit 2 bis 20 C-Atomen und mit jeweils mindestens einer Carboxylgruppe stehen und n für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht.

Eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I weist damit drei Bausteine auf, nämlich ein Polyolgerüst (R), ein Alk(en)yletherrest (A) und einen mindestens eine Carbonsäuregruppe und gegebenenfalls noch einen oder mehrere weitere Substituenten tragenden Rest (R'). Das Polyolgerüst stellt dabei den zentralen Baustein dar, an den über eine Etherbindung der Alk(en)yletherrest und über eine oder mehrere Esterbindungen eine oder mehrere Reste mit Carbonsäuregruppen gebunden sind. Eine erfindungsgemäße Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I weist damit einen Rest R auf, der für ein Polyolgerüst steht, sich also von einem beliebigen Polyol ableiten lässt.

Unter einem „Polyolgerüst“ wird dabei erfindungsgemäß jeder Rest R verstanden, der sich von einem Polyol mit mindestens zwei OH-Gruppen ableitet. Grundsätzlich geeignet sind dabei beispielsweise sowohl monomere Polyole als auch polymere Polyole, wie sie beispielsweise durch die Polymerisation entsprechender OH-Gruppen tragender Verbindungen oder durch polymeranaloge Funktionalisierung entsprechender Polymerer mit OH-Gruppen erhältlich sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Polyolgerüst R beispielsweise einen linearen, verzweigten oder cyclischen Aufbau aufweisen. R kann darüber hinaus sowohl gesättigt als auch olefinisch ungesättigt sein. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R jedoch gesättigt. Grundsätzlich kann der Rest R eine im wesentlichen beliebige Anzahl an C-Atomen aufweisen, sofern die Zahl der C-Atome den angestrebten Einsatzzweck noch erlaubt. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Rest R jedoch etwa 2 bis etwa 44, insbesondere etwa 3 bis etwa 18 C-Atome auf. Geeignete Reste R weisen dabei insbesondere etwa 2 bis 12 oder etwa 2 bis 8 oder etwa 3 bis 6 C-Atome auf. Die C-Atome müssen dabei nicht notwendigerweise ein durchgehendes C-Gerüst bilden. Es ist ebenso möglich, dass zwischen zwei C-Atomen jeweils ein oder mehrere

Heteroatome, insbesondere O, S oder N-Atome, angeordnet sind. Vorzugsweise weist ein Rest R jedoch mindestens ein Sequenz von C-Atomen auf, in der mindestens 2 C-Atome direkt aufeinander folgen und durch eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind.

Da der Rest R sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung von einem Polyol ableitet ist es erfindungsgemäß beispielsweise dann möglich, dass er keine OH-Gruppen trägt, wenn man von einem 2 OH-Gruppen tragenden Polyol ausgeht. In diesem Fall wird eine der OH-Gruppen des Diols durch die Etherbindung zum Rest A, die verbleibende OH-Gruppe durch eine Esterbindung zum Rest R' im Rahmen der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I „verbraucht“. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso vorgesehen, dass ein Rest R eine oder mehrere OH-Gruppen aufweist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen ausgegangen wird und neben den oben bereits genannten Ether- und Esterbindungen keine weitere Reaktion unter Einbeziehung einer OH-Gruppe stattgefunden hat. .

Ein Polyolgerüst kann daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine oder mehrerer OH-Gruppen, beispielsweise 1, 2, 3 oder 4 OH-Gruppen aufweisen. Es ist jedoch ebenso möglich, dass alle OH-Gruppen des Polyolgerüsts mit Resten substituiert sind, so dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) keine freie OH-Gruppe mehr am Polyolgerüst vorhanden ist, wobei „frei“ im Sinne von „nicht durch eine Reaktion innerhalb einer kovalenten Bindung gebunden“ zu verstehen ist.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin vorgesehen, dass der Rest R eine oder mehrere andere funktionelle Gruppen trägt. So kann der Rest R beispielsweise eine oder mehrere SH, NH₂, NHA oder NA₂-Gruppen tragen, wobei A die bereits oben genannte Bedeutung aufweist.

Der Rest R zeichnet sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Verbindung der allgemeinen Formel I dadurch aus, dass er über mindestens eine Etherbindung mit dem Rest A und über mindestens eine Esterbindung mit mindestens einem Rest R' verbunden ist. Polyole, von denen ein Polyolgerüst abgeleitet ist, weisen daher mindestens zwei OH-Gruppen auf.

Beispiele für geeignete Polyole, von denen ein entsprechendes Polyolgerüst R abgeleitet sein kann, sind Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, drei- oder mehrwertige Polyole wie Glycerin, technische Oligoglyzeriengemische mit einem Eigenkondensationsgrad von etwa 1,1 bis etwa 10, beispielsweise technische Diglyzeriengemische mit einem Diglyzeriengehalt von etwa 40 bis etwa 50 Gew.-% oder reines Diglyzerin; Triethylolpropan, Trimethylolpropan; Zuckeralkohole mit 4 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Tetritle, Pentitle, beispielsweise Threitol, Erythrit, Ribitol, Arabitol, Xylitol, Sorbit, insbesondere Erythrit oder Mannitol.

Neben den oben genannten Polyolen in ihrer reinen Form können auch die Umsetzungsprodukte dieser Polyole mit Alkylenoxiden, insbesondere mit Ethylenoxid oder Propylenoxid oder deren Gemischen, als Basis für den Rest R dienen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist R noch mindestens eine weitere OH-Gruppe auf.

Besonders bevorzugt leitet sich das Polyolgerüst R von Glycerin, technischen Oligoglyzeriengemischen, Trimethylolpropan oder Triethylolpropan oder Glucose sowie deren Anlagerungsprodukten mit Ethylenoxid ab. Besonders geeignet sind Glycerin, Trimethylolpropan oder Triethylolpropan.

Neben dem zentralen Rest R weist eine erfindungsgemäße Verbindung noch mindestens einen, gegebenenfalls über eine oder mehrere Oxyalkylengruppen, mit dem Rest R über eine Etherbindung verbundenen Rest A auf.

Grundsätzlich steht A in diesem Fall für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkylrest oder einen aromatischen Alkylrest mit 2-20 C-Atomen.

Der Rest A leitet sich insbesondere von primären linearen oder verzweigten Alkoholen mit 2 bis 24, beispielsweise 4 bis 18 oder 6 bis 16 C-Atomen ab.

Typische Beispiele für den geeignete Alkohole, von denen sich der Rest A ableiten kann, sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese erhalten werden. Weitere geeignete Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht A für einen linearen Alkylrest mit 2 bis etwa 24, beispielsweise mit 8 bis etwa 18 C-Atomen.

Wenn eine erfindungsgemäße Verbindung der allgemeinen Formel I sich beispielsweise von einem Polyol ableitet, das mit einem oder mehreren Alkylenoxiden umgesetzt wurde, oder wenn der Rest A bereits über eine entsprechend Alkoxylierte OH-Gruppe verfügte, so kann sich zwischen dem Rest A und dem Rest R eine Oxyalkylengruppe oder mehrere Oxyalkylengruppen befinden. Die Zahl der aufeinanderfolgenden Oxyalkylengruppen wird in der allgemeinen Formel I durch den Parameter m beschrieben. Dabei können die einzelnen Elemente m für die jeweils gleiche Oxyalkylengruppe stehen. Es ist jedoch erfindungsgemäß möglich und vorgesehen, dass die einzelnen Elemente m blockweise oder statistisch unterschiedlich sind, beispielsweise blockweise oder statistisch für abfolgen von Oxyethylen und Oxypropylen stehen.

Entsprechende Oxyalkylenreste leiten sich von den jeweils eingesetzten Alkylenoxiden ab, wobei die grundsätzliche Anlagerung von Alkylenoxiden an Alkohole eine dem Fachmann wohlbekannte Reaktion darstellt. Der Rest A' steht daher in Abhängigkeit von jeweils eingesetzten Alkylenoxid vorzugsweise für Wasserstoff oder CH₃ oder C₂H₅.

Die entsprechend in der allgemeinen Formel I mit dem Parameter m gekennzeichneten Abschnitte können die Reste A' beispielsweise in regelmäßiger Weise jeweils an dem mit dem Rest A' ausgestatteten C-Atom aufweisen. Es liegt jedoch in der Natur der entsprechenden Polymerisationsreaktionen, dass bei nicht symmetrischen Alkylenoxiden (beispielsweise bei Propylenoxid) auch Fälle vorkommen, bei denen aufeinanderfolgende Oxyalkyleneinheiten die entsprechenden Reste A' jeweils an benachbarten C-Atomen tragen. Derartige Fälle werden von der allgemeinen Formel I mit umfasst.

Der Parameter m kann in einer Verbindung der allgemeinen Formel I beispielsweise für eine Ganze Zahl von 0 bis 20 oder 2 bis 10 stehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht m jedoch vorzugsweise für 2, 3, 4, 5 oder 6.

Eine Verbindung der allgemeinen Formel I weist neben dem bereits erläuterten Rest A und gegebenenfalls den Oxyalkyleneinheiten mit einem Rest A' am zentralen Polyolgerüst R noch mindestens einen weiteren Rest R' auf.

Der Rest R' steht im Rahmen der allgemeinen Formel I für einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder olefinisch ungesättigten linearen oder verzweigten Alkyl- oder Cycloalkylrest oder einen Aryl- oder Heteroarylrest mit 2 bis 20 C-Atomen und weist mindestens eine Carboxylgruppe als Substituenten auf.

Der Rest R' ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung über mindestens eine Esterbindung mit dem Polyolgerüst R verbunden, wobei sich gegebenenfalls zwischen der Esterbindung und dem Polyolgerüst noch n Oxyalkyleneinheiten befinden können.

Zur Einführung des Restes R' eignen sich grundsätzlich alle Verbindungen, die mindestens zwei Carbonsäuregruppen aufweisen bzw. Derivate solcher Verbindungen, die bei einer Hydrolyse zu Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren.. Auf diese Weise kann eine der in einer derartigen Verbindung enthaltenen Carboxylgruppen zur Anbindung des Restes R' an das Polyolgerüst über eine Esterbindung genutzt werden, während eine weitere Carboxylgruppe als Substituent verfügbar bleibt. Entsprechend eignen sich auch Verbin-

dungen oder deren Derivate, die 3 oder mehr Carboxylgruppen aufweisen, beispielsweise 4, 5 oder 6 Carboxylgruppen.

Der Rest R' muss mindestens eine, kann jedoch bis zu 12 Carboxylgruppen, insbesondere 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 Carboxylgruppen aufweisen.

Der Rest R' leitet sich daher grundsätzlich von monomeren oder polymeren Polycarbonsäuren ab und weist daher vorzugsweise etwa 2 bis 20 C-Atome, beispielsweise 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18 oder 20 C-Atome auf, wobei die C-Atome der Carboxylgruppen nicht einbezogen sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist R' insbesondere 2 bis 10 oder 2 bis 6 C-Atome auf, wobei die C-Atome der Carboxylgruppen nicht einbezogen sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist R' beispielsweise 2, 3, 4, 5 oder 6 C-Atome auf, wobei die C-Atome der Carboxylgruppen nicht einbezogen sind.

Geeignete Polycarbonsäuren, von denen der Rest R' abgeleitet sein kann, sind beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Phthalsäure, Maleinsäure, Bersteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Weinsäure und Citronensäure, insbesondere von Maleinsäure und Citronensäure.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I daher einen Rest R' mit 1, 2 oder 3 Carboxylgruppen auf.

Das Grundgerüst des Rests R' (ohne die als Substituenten gebundenen Carboxylgruppen) kann erfindungsgemäß gesättigt oder olefinisch ungesättigt sein. Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine Verbindung, einen Rest R' auf, der mindestens einfach olefinisch ungesättigt ist. Besonders bevorzugt stammt der Rest R' daher beispielsweise von Maleinsäure ab.

Neben einer Carboxylgruppe oder zwei oder mehr Carboxylgruppen kann ein Rest R' einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I noch einen oder mehrere weitere Säuregruppen aufweisen, bei denen es sich nicht um Carboxylgruppen handelt. Geeignete weitere Säure-

gruppen sind beispielsweise Sulfonsäuregruppen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine Verbindung der allgemeinen Formel I daher beispielsweise einen Rest R' mit einer oder mehreren Sulfonsäuregruppen auf.

Ein erfindungsgemäßer Rest R' kann darüber hinaus im Rahmen der vorliegenden Erfindung außer einer oder mehreren Säuregruppen noch einen oder mehrere weitere Substituenten aufweisen. Er kann dabei beispielsweise neben einer oder mehreren Säuregruppen noch eine oder mehrerer OH-Gruppen, beispielsweise 1, 2, 3 oder 4 OH-Gruppen aufweisen. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin möglich, dass der Rest R beispielsweise eine oder mehrere SH, NH₂, NHA oder NA₂-Gruppen tragen, wobei A die bereits oben genannte Bedeutung aufweist.

Im Abhängigkeit von der Zahl der OH-Gruppen am ursprünglich an der Bildung des Polyolgerüsts R beteiligten Polyol und in Abhängigkeit von der Zahl der Polycarbonsäuren, die zur Ausbildung der Reste R' herangezogen werden, kann eine Verbindung der allgemeinen Formel I einen oder mehrere Reste R' aufweisen. Wurde beispielsweise als Ausgangspunkt ein Polyol mit 2 OH-Gruppen gewählt, so kann die Zahl der Reste R' nicht mehr als 1 betragen. Wurde jedoch beispielsweise als Ausgangspunkt ein Polyol mit 2 OH-Gruppen gewählt, so kann die Zahl der Reste R' beispielsweise 1 oder 2 betragen, je nach Durchführung der zur Verbindung der allgemeinen Formel I führenden Reaktion. Allgemein lässt sich sagen, dass die Zahl n der möglichen Reste R', ausgehend von einem Polyol mit k OH-Gruppen maximal k-1 beträgt.

Grundsätzlich kann n in einer Verbindung der allgemeinen Formel I für einen beliebigen Wert stehen, vorzugsweise steht n jedoch für eine Zahl von 1 bis etwa 8. Eine Verbindung der allgemeinen Formel I steht beispielsweise für einen Monoester, wenn n=1 ist, sie steht für einen Diester, wenn n=2 und für einen Triester, wenn n=3 ist. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht n jedoch für 1 oder 2.

Die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel I können grundsätzlich auf beliebige Weise hergestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, dass zuerst eine Veretherungsreaktion zwischen einem Polyol und einem geeigneten Monoalkohol vorgenommen wird, der zu einer

Anbindung des Rests A führt. Anschließend kann die so erhaltene Verbindung mittels einer Veresterungsreaktion zwischen dem aus dem ersten Verfahrensschritt entstehenden Ether und einer Polycarbonsäure in eine Verbindung der allgemeinen Formel I überführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, wobei mindestens ein monofunktioneller Alkohol mit einem Polyol zu einem Alk(en)ylether verethert wird, wobei sich ein Monoether bildet, und das Reaktionsprodukt mit mindestens einer Polycarbonsäure oder mindestens einem zur Ersterbildung befähigten Polycarbonsäurederivat zu einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I umgesetzt wird.

Die Herstellung dieser gegebenenfalls alkoxylierten Alk(en)ylether aus einem Polyol und einem monofunktionellen Alkohol kann grundsätzlich auf beliebige Weise erfolgen. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Alk(en)ylether können jedoch besonders vorteilhaft durch Umsetzung von Polyol-Anionen mit Alk(en)yl(ether)sulfaten oder Schwefelsäurealkylestern hergestellt werden. Hierzu wird zunächst das Polyol vorgelegt und bei einer Temperatur von etwa 110 bis etwa 130°C, beispielsweise bei etwa 120°C, langsam zugetropft. Als Base zur Herstellung der Polyolanionen eignen sich insbesondere Alkalimetall-, Erdalkalimetalloxide, -carbonate oder -hydroxide und vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide und insbesondere Natriumhydroxid, vorzugsweise 25 bis 50 gew.-%ig, oder Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalkoxylate oder Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydride oder Borhydride. Bei der Deprotonierung der Polyole wird das entstehende Wasser während des Zutropfens oder nach dem Zutropfen der Base kontinuierlich bei 110 bis 130°C und vorzugsweise 120°C entfernt. Beispielsweise wird das bei der Umsetzung entstehende Wasser bei Temperaturen von 110 bis 130°C, gegebenenfalls durch Anlegen eines Vakuums von etwa 150 bis etwa 10mbar entfernt. Hierbei wird beispielsweise zu Beginn der Wasserabscheidung bei der oben aufgeführten Temperatur ein Vakuum von etwa 150 bis etwa 80 mbar angelegt und dieses erst am Ende der Wasserabscheidung auf etwa 50 bis etwa 10 mbar erhöht.

Anschließend wird das Polyol (Summe aus Polyol und deprotoniertem Polyol) mit einem Alk(en)yl(ether)sulfat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Alk(en)yl(ether)sulfaten versetzt. Die Umsetzung mit den Alk(en)yl(ether)sulfaten erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 220 °C. Dabei wird für etwa 7 bis etwa 10h bei dieser Temperatur gerührt.

Die Reaktionskontrolle erfolgt über die Bestimmung des Anionentensidgehaltes, der deutlich unterhalb 5, vorzugsweise 3 und insbesondere 1 Gew.-% - bezogen auf den Aktivsubstanzegehalt – liegen sollte. Vorzugsweise werden die Alk(en)yl(ether)sulfate bzw. Schwefelsäurealkylester und das Polyol in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 bis etwa 1:10 eingesetzt. Die Base und die Alk(en)yl(ether)sulfate bzw. Schwefelsäurealkylestern werden dabei in einem molaren Verhältnis von etwa 0,9:1 bis etwa 1,5:1 eingesetzt.

Nach Abschluss der Reaktion wird die Phasentrennung abgewartet und die entstandenen Phasen getrennt. Dazu wird entweder zunächst das Sulfatsalz abfiltriert und dann der erhaltene Polyolalkylether von der wässrigen Phase abgetrennt oder es der erhaltene Polyolalkylether von der wässrigen Phase abgetrennt und danach das Sulfatsalz von der wässrigen Phase abfiltriert. Die nach der Aufarbeitung anfallende wässrige Phase, welche nicht-umgesetzte Polyole enthält, kann in an sich bekannter Weise filtriert (Abtrennung des ausgefallenen Sulfates) und getrocknet und anschließend als Ausgangspolyol wieder dem erfindungsgemäßen Verfahren zugesetzt werden. Die organische Phase (Polyoletherphase) wird mit 100 bis 500 ml Wasser pro mol Alk(en)yl(ether)sulfat oder Schwefelsäurealkylester bei einer Temperatur von 70 bis 95°C gewaschen und abermals die Phasen getrennt.

Die organische Phase wird mittels Vakuumdestillation vom Wasser befreit und der Polyolalkylether bleibt als Destillationsrückstand zurück. Ein bevorzugtes Reaktionsprodukt enthält – bezogen auf die Gesamtkonzentration – ca. 80 bis 95 und vorzugsweise 90 Gew.-% Polyolmono- und 20 bis 5 und vorzugsweise 10 Gew.-% Polyoldialkylether. Die Sulfatgehalte der Polyolalkylether liegen vorzugsweise im Bereich von 0 bis 5 und insbesondere bei höchstens bis zu 2 Gew.-% - bezogen auf den Aktivsubstanzegehalt.

Die auf diese Weise hergestellten Monoether werden anschließend mit einer Polycarbonsäure zu einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I umgesetzt.

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I aus den Monoethern und Polycarbonsäuren haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei Verfahrenstypen- ein einstufiges Verfahren und ein zweistufiges Verfahren, als vorteilhaft erwiesen.

Das einstufige Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Monoether mit einer Polycarbonsäure oder einem geeigneten Polycarbonsäurederivat, beispielsweise einem Aktivester oder einem Polycarbonsäureanhydrid, zu einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I umgesetzt wird und der aus dieser Reaktion entstehende Ester das gewünschte Reaktionsprodukt darstellt.

Für diesen Verfahrensschritt wird neben dem gegebenenfalls alkoxylierten Monoether und einer Polycarbonsäure noch eine Base benötigt.

Als Base sind grundsätzlich anorganische oder organische Basen einsetzbar. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Alkalimetall-, Erdalkalimetalloxiden, -carbonaten oder -hydroxiden als günstig erwiesen. Gemäß einer Ausführungsform wird ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonat und insbesondere Natriumcarbonat bevorzugt als Base verwendet. Die Base kann in einem Bereich von etwa 0,01-10 Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Monoether zugegeben werden. Geeignet ist beispielsweise ein Anteil von etwa 0,1 bis 1 oder etwa 0,2 bis 0,7, bevorzugt wird ein Anteil von etwa 0,5 Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Monoether.

Der Ablauf eines erfindungsgemäßen einstufigen Verfahrens kann beispielsweise gemäß folgenden Schritten verlaufen:

- Vorlegen des gegebenenfalls alkoxylierten Monoethers und einer Base (bevorzugt Natriumcarbonat),

- erhitzen auf 70-100 °C (vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre),
- nach Erreichen der Temperatur portionsweise Zugabe des Polycarbonsäureanhydrids oder der Polycarbonsäure,
- insgesamt etwa 5 h rühren.

Bei der Umsetzung können die Parameter wie Molverhältnis der Reaktionspartner, Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer variiert werden.

Bei der Veresterung von Polyolen mit Polycarbonsäuren besteht in Abhängigkeit der Molverhältnisse von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen die Gefahr der Polymerisation der Verbindungen. Es ist daher im vorliegenden Fall zu berücksichtigen, ob die Carboxylgruppen in der Polycarbonsäure im Rahmen der Umsetzung eine identische Reaktivität aufweisen. In einem solchen Fall sollte die Zahl der OH-Gruppen die Zahl der Carboxylgruppen übersteigen, um eine Polymerisation zu verhindern. Es ist daher häufig von Vorteil im Rahmen einer derartigen Umsetzung Polycarbonsäuren einzusetzen, die vor oder nach der Umsetzung über Carboxylgruppen unterschiedlicher Reaktivität verfügen, beispielsweise Verbindungen mit aktivierten Carboxylgruppen oder insbesondere Anhydride. Die Reaktionsbedingungen können beispielsweise beim Einsatz von Carbonsäureanhydriden so gewählt werden, dass zwar bei der Öffnung des Anhydrids eine der am Anhydrid beteiligten Carboxylgruppen verestert wird, die Reaktionsfähigkeit der zweiten gebildeten Carboxylgruppe jedoch nicht ausreicht, um unter den Reaktionsbedingungen eine weitere Veresterung anzugehen.

Grundsätzlich sollte das Molverhältnis von OH-Gruppen im Monoether zu im Rahmen der Veresterung reaktionsfähigen Carbonsäuregruppen in der Polycarbonsäure oder im Polycarbonsäurederivat nicht weniger als etwa 1:1 betragen, um Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel I herzustellen.

Es sind ebenfalls Umsetzungen denkbar, bei denen Polycarbonsäurederivate mit partiell geschützten Carbonsäuregruppen eingesetzt werden, wobei die abschließend am Rest R' befindlichen Carboxylgruppen beispielsweise durch ein „Entschützen“ dieser Gruppen freigesetzt werden. In einem solchen Fall werden zur Bestimmung des oben genannten Verhältnisses nur

die im Rahmen der Veresterung tatsächlich reaktionsfähigen, ungeschützten Carboxylgruppen einbezogen.

Darüber hinaus muss die Zahl der gewünschten Esterbindungen in der herzustellenden Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I berücksichtigt werden. Weist der Polyolmonoether beispielsweise 2 OH-Gruppen auf und soll nur eine dieser OH-Gruppen verestert werden, so sollte das Verhältnis von OH-Gruppen zu im Rahmen der Veresterung reagierenden Carboxylgruppen etwa 1:1 betragen.

Die Temperatur für die Veresterungsreaktion kann vom Fachmann abhängig von den eingesetzten Ausgangsstoffen grundsätzlich frei bestimmt werden. Die Reaktionstemperatur liegt beispielsweise im Bereich von etwa 60 °C bis 240 °C, bevorzugt im Bereich von 70 °C bis 200 °C, beispielsweise im Bereich von 80 °C bis 120 °C oder 120 °C bis 160 °C oder im Bereich von 70 °C bis 90 °C.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich eine Reaktionsdauer von etwa 2 bis etwa 5 h als günstig erwiesen. Das Reaktionsgemisch sollte während der Reaktion möglichst kontinuierlich in Bewegung gehalten werden, beispielsweise durch rühren.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung umfasst ein zweistufiges Verfahren, wobei als erste Stufe eine Verbindung der allgemeinen Formel I mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung durch ein Verfahren wie es oben beschrieben wurde, hergestellt wird, anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe der resultierende Ester aus der ersten Verfahrensstufe mit mindestens einem Alkalihydrogensulfat umgesetzt wird. Die zwei Verfahrensstufen sind demnach:

1. Umsetzung eines Alk(en)ylmonopolyolethers mit mindestens einem Polycarbonsäureanhydrid oder mindestens einer Polycarbonsäure zu einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung
2. Umsetzung des entstandenen ungesättigten Polycarbonsäureesters mit mindestens einem Alkali(hydrogen)sulfit unter Ausbildung einer Sulfonsäure.

Grundsätzlich geeignet für die Umsetzung mit einem Alkali(hydrogen)sulfit ist jede Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I, bei welcher der Rest R' mindestens eine C=C Doppelbindung aufweist. So ist beispielsweise eine Verbindung der allgemeinen Formel I, die unter Einsatz von Maleinsäureanhydrid erhalten wurde, besonders gut für die Umsetzung mit einem Alkali(hydrogen)sulfit geeignet.

Der erste Verfahrensschritt erfolgt wie es bereits im Zusammenhang mit dem einstufigen Verfahren beschrieben worden ist.

Im Rahmen der zweiten Verfahrensstufe erfolgt dann die Umsetzung des entstehenden mindestens einfach olefinisch ungesättigten Polycarbonsäure(halb)esters mit mindestens einem Alkali(hydrogen)sulfit.

Grundsätzlich kann als Alkali(hydrogen)sulfit ein Alkalisulfit oder ein Alkalihydrogensulfit eines beliebigen Alkalimetalls eingesetzt werden. Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch als besonders günstig erwiesen, wenn Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit für die Umsetzung verwendet wird.

Bei der Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes können wieder die Parameter wie Molverhältnis der Reaktionspartner, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer wie es bereits im vorstehenden Text beschrieben wurde, variiert werden.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann lösemittelfrei oder unter Verwendung eines Lösemittels erfolgen. Grundsätzlich eignen sich als Lösemittel alle unter Reaktionsbedingungen flüssigen Verbindungen, die gegenüber den Reaktionspartnern inert sind.

Als Lösemittel geeignet sind, je nach Verfahrensschritt, beispielsweise Wasser, lineare, verzweigte oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 2 bis etwa 10 C-Atomen sowie Ketone, Ester, Carbonsäuren und Gemische aus zwei oder mehr der genannten Lösemitteltypen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können beispielsweise Dialkylketone oder Alkohole sowie Mischungen davon als Lösemittel verwendet werden. Einsetzbare alkoholische Löse-

mittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol und Propanol. Weitere geeignete organische Lösemittel sind Glycerin, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanol, Toluol, Methylenchlorid, Chloroform, Alkane und Essigsäurealkylester, insbesondere Essigsäureethylester.

Grundsätzlich ist es möglich, die oben genannten Lösemittel jeweils alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr beliebigen Lösemitteln einzusetzen, sofern die Lösemittelgemische die Esterbildung bzw. die Sulfitierung nicht beeinträchtigen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Sulfitierung Lösemittelgemische eingesetzt, die Wasser als Bestandteil enthalten, insbesondere wässrig-alkoholische Lösemittelgemische, am meisten bevorzugt wird Wasser als Lösemittel.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann der resultierende Lösemittelanteil dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden. Während der Herstellung wird die Lösemittelmenge im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise so gewählt, dass das Reaktionsgemisch bei den während der Umsetzung herrschenden Temperaturen gut rührbar ist. Vorzugsweise weist das Reaktionsgemisch ein entsprechendes Lösemittel in einer derartigen Menge auf, dass die Viskosität bei der Umsetzungstemperatur etwa 50 bis etwa 1000 mPas, beispielsweise etwa 100 bis etwa 500 mPas (gemessen nach Brookfield) beträgt.

Die Entfernung des verwendeten Lösemittels kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Im Anschluss an die Entfernung des Lösemittels oder auch vor der Entfernung des Lösemittels kann das Reaktionsprodukt noch weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden.

Als weiterer geeigneter Behandlungsschritt ist beispielsweise die Bleiche des erhaltenen Reaktionsproduktes zu nennen. Hierbei können die im Reaktionsprodukte in dem Fachmann bekannter Weise durch Zusatz von Bleichmitteln, beispielsweise durch Zusatz von Wasserstoffperoxid oder Natriumhypochlorit, gebleicht werden.

Grundsätzlich sind für die Bleiche alle Verfahren geeignet, die eine Entfärbung der Reaktionsprodukte bewirken, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder durch Behandlung mit Peroxoverbindungen, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder Perameisensäure. Es können auch mehrere Bleichverfahren in Kombination angewendet werden.

Bei der Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I nach den oben beschriebenen Verfahren entstehen in der überwiegenden Anzahl der Fälle Stoffgemische aus verschiedenen Verbindungen der allgemeinen Formel I. Wenn als Reaktionsprodukt ein Stoffgemisch erhalten wird, kann eine bestimmte Verbindung aus dem Stoffgemisch nach bekannten Methoden aufgereinigt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es aber ebenso möglich das Stoffgemisch enthaltend verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I für weitere Zwecke einzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Stoffgemisch, enthaltend mindestens zwei verschiedene Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel I.

Grundsätzlich können sich die erfindungsgemäßen Stoffgemische in einem oder mehreren Resten oder Parametern gemäß der allgemeinen Formel I unterscheiden.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein Stoffgemisch beispielsweise sowohl Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen der Wert für $n=1$ (entspricht einem Monoester) ist, als auch Verbindungen der allgemeinen Formel I, bei denen der Wert für $n=2$ (entspricht einem Diester) ist. Gegebenenfalls können zusätzlich noch Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten sein, bei denen der Wert für $n=3$ (entspricht einem Triester) ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I oder die oben beschriebenen Stoffgemische eignen sich zur Herstellung von Zusammensetzungen für Wasch- und Reinigungsmittel sowie für kosmetische Zubereitungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch und mindestens eine weitere Komponente aus mindestens einer der nachfolgenden Gruppen:

- a) Lösemittel
- b) waschaktive Substanzen
- c) Zusatzstoffe

Als Zusatzstoffe eignen sich beispielsweise Füll- bzw. Stellmittel, Duftstoffe, Builder, Gerüstsubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie alle weiteren dem Fachmann bekannten Zusatzstoffe, wie sie in Reinigungszusammensetzungen oder kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Als waschaktive Substanzen kommen grundsätzlich alle Tenside in Betracht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen sich insbesondere nichtionische Tenside oder zusätzliche anionische Tenside.

Typische Beispiele für geeignete zusätzliche anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettalkohol(ether)phosphate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglykoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Bevorzugt sind anionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Seifen, Monoglycerid-(ether)sulfate und Alkansulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Als waschaktive Substanzen können auch nichtionische Tenside in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein.

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykolether, Fettaminpolyglykolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide,, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide.

Als waschaktive Substanzen können auch amphotere bzw. zwitterionische Tenside in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), „Surfactants in consumer Products“, Springer Verlag Berlin, 1987, S.54-124 oder J. Falbe (ed.), „Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive“, Thieme verlag Stuttgart, 1978, S.123-217 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Tenside in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-% enthalten.

Ebenfalls als Zusatzstoffe geeignet sind Builder.

Als fester Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C12-Cis-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSixO}_{2x+1}\text{-yH}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0164514 A beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch γ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-yH}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 2334899 B, EP 0026529 A und DE 3526405 A bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate der vorstehenden Verbindungen geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A und EP 0028432 A bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und

2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere geeignet, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen DE 4221381 A und DE 4300772 A erhalten werden.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0280223 A beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung.

Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

Darüber hinaus kann die Zusammensetzung durch Zugabe geeigneter Konservierungsmittel, beispielsweise durch Zugabe von Formaldehyd, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen konserviert werden.

Wenn die Zusammensetzung als Flüssigkeit oder als Paste vorliegt, so kann es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens durch aus dem Stand der Technik bekannte und dem Fachmann geläufige Verfahren getrocknet werden. Geeignete Trocknungsverfahren sind beispielsweise Sprühtrocknung, Wirbelschichttrocknung oder Granulation. Besonders geeignete Verfahren zur Trocknung anionischer Tenside sind beispielsweise der DE 198 53 893, DE 42 09 339 oder der DE 44 46 444 zu entnehmen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Falls gewünscht können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch anorganische Salze als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel I sowie von Stoffgemischen, enthaltend eine solche Verbindung oder Gemische aus zwei oder mehr solcher Verbindungen in Wasch und Reinigungsmitteln oder in kosmetischen Zubereitungen.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

1. Herstellung von C₁₂-Glycerinether durch Verwendung von Na-Alkylsulfat-Pulver

In einen 2-l-Vierhalskolben wurden 552 g (6 mol) Glycerin auf 120°C erwärmt, langsam 100 g (1,25 mol) 50%ige Natronlauge zugetropft und dabei kontinuierlich das entstehende Wasser bei 120°C und einem Vakuum von 100 mbar abkondensiert. Zum Abschluss der Wasserabscheidung wurde das Vakuum auf 10 mbar reduziert. Das so gebildete Na-Glycerinat wurde mit 300 g (1 mol) Texapon® K12P (Natrimlaurylsulfat-Pulver) versetzt, suspendiert, auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 8 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über die Bestimmung des Anionentensidgehaltes. Dieser lag nach 8 h deutlich unterhalb 1 %. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 225 ml Wasser und 5 ml 50%iger Natronlauge bei einer Temperatur von 90°C gemischt und anschließend die Phasentrennung abgewartet. Anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt. Dazu wurde die untere Phase zur Abtrennung des ausgefällten Natriumsulfates filtriert und die obere organische Phase (Glycerinetherphase) mit 250 ml Wasser einer Temperatur von 90°C gewaschen und abermals die Phasen getrennt. Mittels Vakuumdestillation wurde die organische Phase destillativ von Wasser befreit. Der C₁₂-Glycerinether bleibt als Destillationsrückstand zurück. Das Produkt enthielt ca. 90% Monolaurylglycerinether und 10% Dilaurylglycerinether.

2. Herstellung von C_{16/18}-Glycerinether durch Verwendung von Na-Alkylsulfat-Pulver

In einen 2-l-Vierhalskolben wurden 552 g (6 mol) Glycerin auf 120°C erwärmt, langsam 100 g (1,25 mol) 50%ige Natronlauge zugetropft und dabei kontinuierlich das entstehende Wasser bei 120°C und einem Vakuum von 100 mbar abkondensiert. Zum Schluss der Wasserabschei-

ung wurde das Vakuum auf 10 mbar reduziert. Das so gebildete Na-Glycerinat wurde mit 380 g (1 mol) Lanette-E-Pulver (Natriumcetylstearylsulfat-Pulver) versetzt, suspendiert und bei 180°C für 8 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über die Bestimmung des Anionentensidgehaltes, der nach 8 Stunden Reaktionszeit deutlich unterhalb 1% lag. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 225 ml Wasser und 5 ml 50%iger Natronlauge bei einer Temperatur von 90°C gemischt und anschließend die Phasentrennung abgewartet. Anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt. Dazu wurde die untere Phase zur Abtrennung des ausgefällten Natriumsulfates filtriert und die obere organische Phase (Glycerinetherphase) mit 250 ml Wasser einer Temperatur von 90°C gewaschen und abermals die Phasen getrennt. Mittels Vakuumdestillation wurde die organische Phase destillativ von Wasser befreit. Der C_{16/18}-Glycerinether verbleibt im Destillationsrückstand. Das Produkt enthielt ca. 70% Mono-C_{16/18}-glycerinether und ca. 10% Di-C_{16/18}-glycerinether.

3. Herstellung von C₁₂-Glycerinether durch Verwendung von Na-Alkylsulfat-Granulat

In einem 2-l-Vierhalskolben wurden 552 g (6 mol) Glycerin auf 120°C erwärmt, langsam 100 g (1,25 mol) 50%ige Natronlauge zugetropft und dabei kontinuierlich das entstehende Wasser bei 120°C und einem Vakuum von 100 mbar abkondensiert. Zum Schluss der Wasserabscheidung wurde das Vakuum auf 10 mbar reduziert. Das so gebildete Na-Glycerinat wurde mit 300 g (1 mol) Texapon® K12G (Natriumlaurylsulfat-Granulat) versetzt, suspendiert, auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 8 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über die Bestimmung des Anionentensidgehaltes. Dieser lag nach 8 h deutlich unterhalb 1%. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 225 ml Wasser und 5 ml 50%iger Natronlauge bei einer Temperatur von 90°C gemischt und anschließend die Phasentrennungen abgewartet. Anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt. Dazu wurde die untere Phase zur Abtrennung des ausgefällten Natriumsulfates filtriert und die obere organische Phase (Glycerinetherphase) mit 250 ml Wasser einer Temperatur von 90°C gewaschen und abermals die Phasen getrennt. Mittels Vakuumdestillation wird die organische Phase destillativ vom Wasser befreit. Der C₁₂-Glycerinether verbleibt als Destillationsrückstand zurück. Das Produkt enthielt ca. 90% Monolaurylglycerinether und 10% Dilaurylglycerinether.

4. Herstellung von C₁₂-Glycerinether durch Neutralisation mit sauren Na-Alkylschwefelsäureestern

In einen 2-l-Vierhalskolben wurden 213 g (0,8 mol) C₁₂-Schwefelsäureester (hergestellt aus C₁₂-Fettalkohol durch Sulfatierung mit SO₃) in ein Gemisch aus 400 g (4,37 mol) Na-Glycerinat (hergestellt aus 4,37 mol Glycerin und 0,87 mol 50%iger Natronlauge) und 64 g (0,8 mol) 50%iger Natronlauge getropft. Bei 100°C wurde unter Vakuum das enthaltene Wasser entfernt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 180°C für 8 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte über die Bestimmung des Anionentensidgehaltes. Dieser lag nach 8 h unterhalb 3%. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 225 ml Wasser und 5 ml 50%iger Natronlauge bei einer Temperatur von 90°C gemischt und anschließend die Phasentrennungen abgewartet. Anschließend wurden die entstandenen Phasen getrennt. Dazu wurde die untere Phase zur Abtrennung des ausgefällten Natriumsulfates filtriert und die obere organische Phase (Glycerinetherphase) mit 250 ml Wasser einer Temperatur von 90°C gewaschen und abermals die Phasen getrennt. Mittels Vakuumdestillation wurde die organische Phase destillativ von Wasser befreit. Der C₁₂-Glycerinether verbleibt als Destillationsrückstand zurück. Das Produkt enthielt ca. 80% Monolaurylglycerinether und 8% Dilaurylglycerinether.

5. Ester von Alkylmonoglycerinether mit Dicarbonsäuren

Erste Stufe:

390,0 g (1,50 mol) C₁₂-Monoglycerinether und 2,0 g (0,5 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Alkohol) wasserfreies Natriumcarbonat, wurden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 161,8 g (1,65 mol) Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben und 2,5 Stunden nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 100 °C kam. Es lag eine hellbraune, klare Flüssigkeit als Produkt der Stufe 1 vor.

Ausbeute: 551,8 g

Analytik:	Glycerin:	0,6 %
	C12-Fettalkohol	<0,1 %
	C12-Monoether	5,2 %
	C12-Diether	4,4 %

Zweite Stufe:

824,3 g destilliertes Wasser (entspricht einem Aktivsubstanz(AS)-Gehalt im Endprodukt von 40%) und 149,5 (1,19 mol) wasserfreies Natriumsulfit wurden in einem weiteren Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 75 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 400,0 g der 1. Stufe (C12-Monoglycerinether-maleinat) zugegeben und 2 Stunden nachgerührt. Anschließend wurde das nicht umgesetzte Natriumsulfit mit Wasserstoffperoxid zerstört. Es lag eine gelbe, klare Flüssigkeit als Produkt der Stufe 2 vor.

Ausbeute: 1373,8 g

Analytik:	Anionensidgehalt nach Epton	32,4 %
	Trockenrückstand	40,9 %
	Sulfobernsteinsäure	2,2 %
	Natriumsulfat	0,6 %
	Natriumsulfit	<0,01 %

6. Sulfosuccinate auf Basis von Alkylmonoglycerinethermaleinaten

Erste Stufe:

436,0 g (1,0 mol) C12-Monoglycerinether mit 4 EO (Ethylenoxid) und 2,2 g (0,5 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Alkohol) wasserfreies Natriumcarbonat, wurden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 107,9 g (1,1 mol) Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 90 °C kam. Es lag eine hellbraune, klare Flüssigkeit als Produkt der Stufe 1 vor.

Ausbeute: 543,9 g

Zweite Stufe:

751,7 g destilliertes Wasser (entspricht einem AS-Gehalt im Endprodukt von 40%) und 101,1 (0,80 mol) wasserfreies Natriumsulfit wurden in einem weiteren Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 75 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 400,0 g

der 1. Stufe (C12-Monoglycerinether-maleinat) zugegeben und 2 Stunden nachgerührt. Anschließend wurde das nicht umgesetzte Natriumsulfit mit Wasserstoffperoxid zerstört. Es lag ein beigefarbenes, festes Produkt vor.

Ausbeute: 1252,8 g

Analytik:	Aniontensidgehalt nach Epton	34,5%
	Trockenrückstand	40,2 %
	Sulfobernsteinsäure	2,0 %
	Natriumsulfat	0,8 %
	Natriumsulfit	<0,01 %

7. Mischungen von Monoester und Diestern auf Basis von Alkylmonoglycerinethern mit Dicarbonsäuren und den entsprechenden Sulfosuccinaten

Erste Stufe:

348,8 g (0,8 mol) C12-Monoglycerinether mit 4 EO (Ethylenoxid) und 1,7 g (0,5 Gew.-% bezogen auf eingesetzten Alkohol) wasserfreies Natriumcarbonat, wurden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 156,9 g (1,6 mol) Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben und 5 Stunden nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 94 °C kam. Es lag eine hellbraune, klare Flüssigkeit als Produkt vor.

Ausbeute: 505,7g

Zweite Stufe:

740,2 g destilliertes Wasser (entspricht einem Aktivsubstanz-Gehalt im Endprodukt von 40%) und 138,4 g (1,1 mol) wasserfreies Natriumsulfit wurden in einem weiteren Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 75 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 350,0 g der 1. Stufe (C12-Monoglycerinether-maleinat) zugegeben und 2 Stunden nachgerührt. Anschließend wurde das nicht umgesetzte Natriumsulfit mit Wasserstoffperoxid zerstört. Es lag ein beigefarbenes, festes Produkt vor.

Ausbeute: 1228,6g

Analytik:	Anionensidgehalt nach Epton	52,6%
	Trockenrückstand	40,7 %
	Sulfobernsteinsäure	2,7 %
	Natriumsulfat	0,7 %
	Natriumsulfit	47 ppm

8. Herstellung von C12-Monoglycerinether-Citrat

312,0 g (1,2 mol) C12-Monoglycerinether und 230,5 g (1,2 mol) Citronensäure (wasserfrei) wurden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der theoretischen Säurezahl wurde auf 100 °C abgekühlt und zur Destillationsapparatur umgebaut. Unter Vakuum (187 mbar) wurde bei 105 °C eine Stunde nachgerührt. Es lag ein brauner, fester Ester als Produkt vor.

Destillat: 24,0 g

Ausbeute: 518,5 g

Analytik:	VZ	384
	SZ	209
	OHZ	210-321
	EZ	175
	Freie Citronensäure	5,1 %

9. Herstellung von C12-Monoglycerinether-4EO-Citrat

741,2 g (1,7 mol) C12-Monoglycerinether und 4 EO (Ethylenoxid) und 326,6 g (1,7 mol) Citronensäure (wasserfrei) wurden in einem Rührbehälter mit Wasserabscheider vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der theoretischen Säure-

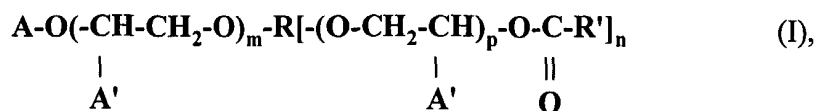
zahl wurde auf 100 °C abgekühlt und zur Destillationsapparatur umgebaut. Unter Vakuum (37 mbar) wurde bei 100 °C eine Stunde nachgerührt. Es lag ein brauner, viskoser, leicht trüber Ester als Produkt vor.

Destillat: 32,3 g

Ausbeute: 1035,5 g

Analytik:	VZ	274
	SZ	152
	OHZ	162
	EZ	123,9
	Freie Citronensäure	2,7 %

1. Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I,



worin R für ein gesättigtes oder olefinisch ungesättigtes lineares oder verzweigtes, cycloaliphatisches oder heterocycloaliphatisches Polyolgerüst oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Polyolgerüst mit 2-16 C-Atomen, A für gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest oder einen aromatischen Alkylrest mit jeweils 2-20 C-Atomen, A' für H oder einen linearen oder verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen steht und worin m und p jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 20 und worin die Reste R' unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder olefinisch ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylrest oder einen Aryl- oder Heteroarylrest mit 2 bis 20 C-Atomen und mit jeweils mindestens einer Carboxylgruppe stehen und n für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin R' eine oder mehrere weitere Carboxylgruppen oder eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen oder eine oder mehrere Carboxylgruppen und eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen aufweist.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, worin R' eine, zwei oder drei Carboxylgruppen aufweist.
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R' gesättigt oder mindestens einfach olefinisch ungesättigt ist.
5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R' mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem mindestens ein monofunktioneller Alkohol mit einem Polyol verethert wird und das Umsetzungsprodukt mit mindestens einer Polycarbonsäure oder mindestens einem

zur Ersterbildung befähigten Polycarbonsäurederivat zu einem Reaktionsprodukt umgesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt, sofern es mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, mit mindestens einem Alkali(hydrogen)sulfit umgesetzt wird.
8. Stoffgemisch enthaltend mindestens zwei verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I.
9. Stoffgemisch nach Anspruch 8, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, mit $n=1$ und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, mit $n=2$.
10. Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens eine weitere Verbindung ausgewählt aus mindestens einer der Gruppen bestehend aus:
 - a) Lösemittel
 - b) waschaktive Substanzen
 - c) Zusatzstoffe
11. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Stoffgemischen gemäß Anspruch 8 oder 9 oder von Zusammensetzungen nach Anspruch 10 in Wasch- oder Reinigungsmitteln oder kosmetischen Zubereitungen.