

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88104889.6**

51 Int. Cl.⁴: **C11D 3/37**

22 Anmeldetag: **26.03.88**

30 Priorität: **03.04.87 DE 3711318**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.88 Patentblatt 88/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Kud, Alexander, Dr.**
Am Hellbrunn 57
D-6509 Eppelsheim(DE)
Erfinder: **Trieselt, Wolfgang, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)

54 **Verwendung von Pfropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.**

57 Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von
(a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit
(b) N-Vinylpyrrolidon und
(c) einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet und/oder einem Methyl-oder Ethylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure im Gewichtsverhältnis (a) : (b) : (c) von 1:0,3:1 bis 1:5:30, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Monomeren (b) und (c) bei der Pfropfcopolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgefropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

EP 0 285 038 A2

Verwendung von Pffropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut

Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Reduziert man jedoch den Gehalt an Phosphaten in Waschmitteln, so wird dadurch die Waschwirkung der Produkte verschlechtert. Phosphate wirken nicht nur als Sequestrierer für Erdalkalimetall-Ionen, sondern auch als Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren. Während man das Problem der Inkrustierung, d.h. der Ablagerungen mineralischer Herkunft auf dem Waschgut durch Ersatz der Phosphate in Waschmitteln durch andere Stoffe in den Griff bekommen kann, ist dies bei dem Problem der Vergrauung, d.h. des Wiederschmutzens der Wäsche mit Schmutzteilen und Fetten beim Waschen noch verbesserungsbedürftig. Das Problem der Vergrauung tritt vor allem bei Synthefasern enthaltendem Gewebe auf, insbesondere bei Polyester enthaltenden Textilien.

Aus der US-PS 4,444,561 ist bekannt, Copolymerisate, die als charakteristische Monomere

- a) 50 bis 90 Gew.% mindestens eines Vinylesters von C₁-bis C₄-aliphatischen Carbonsäuren,
- b) 5 bis 35 Gew.% mindestens eines N-Vinylactams,
- c) 1 bis 20 Gew.% mindestens eines basischen Gruppen enthaltenden Monomeren oder dessen Salze oder Quaternierungsprodukte und
- d) 0 bis 20 Gew.% mindestens eines mit den Monomeren a), b) und c) copolymerisierbaren sonstigen von Carboxylgruppen und basischen Gruppen freien Monomeren einpolymerisiert enthalten, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-Patentanmeldung P 35 36 530.7 ist bekannt, Pffropfpolymerisate, die erhältlich sind durch Pffropfen von

- a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2.000 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit,
- b) Vinylacetat im Gewichtsverhältnis a) : b) von 1:0,2 bis 1:10 und deren Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15 % verseift sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel und Vergrauungsinhibitoren zum Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, wenn man als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut Pffropfpolymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Pffropfen von

- (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid
- (b) N-Vinylpyrrolidon und
- (c) einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableitet, und/oder einem Methyl- oder Ethylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure im Gewichtsverhältnis (a) : (b) : (c) von 1 : 0,3 : 1 bis 1 : 5 : 30, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Monomeren (b) und (c) bei der Pffropfcopolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepfropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können.

Als Pffropfgrundlage dienen die oben unter a) angegebenen Polyalkylenoxide eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Vorzugsweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Mol.%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 Mol.%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 Mol.%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 Mol.% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 Mol.%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als Pffropfgrundlage verwendet werden.

Verzweigte Copolymerisate werden hergestellt, indem man beispielsweise an mehrwertige niedrigmolekulare Alkohole, z.B. Trimethylolpropan, Pentosen oder Hexosen, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch

verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen. Vorzugsweise verwendet man als Komponente a) Polyethylenoxide eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 1.000 bis 50.000.

Auf die Polyalkylenoxide wird als Monomer der Komponente (b) N-Vinylpyrrolidon aufgepfropft. Als Komponente (c) werden Vinylester eingesetzt, die sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure ableiten, sowie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester und Mischungen der vorstehend genannten Monomeren. Geeignete Vinylester, sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Valeriansäurevinylester, i-Valeriansäurevinylester und Capronsäurevinylester. Von den Monomeren der Gruppe (c) verwendet man vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylacrylat oder Mischungen aus Vinylacetat und Methylacrylat.

Zur Herstellung der Pflropfpolymerisate werden die in Betracht kommenden Polyalkylenoxide der Komponente (a) mit den Monomeren der Komponente (b) in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, gepfropft. Hierbei kann man so vorgehen, daß man das Polyalkylenoxid in mindestens einem Monomer der Gruppe (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Pflropfpolymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus Polyalkylenoxid, mindestens einem Monomeren der Gruppe (b) und/oder (c) und Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Pflropfpolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Polyalkylenoxide der Gruppe (a) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (b) und/oder (c) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) : (b) : (c) beträgt von 1 : 0,3 : 1 bis 1 : 5 : 30 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 0,5 : 1,5 bis 1 : 4 : 25. Bei der Herstellung der Pflropfpolymerisate kann die Reihenfolge, in der die Monomeren (b) und (c) auf das Polymerisat (a) aufgepfropft werden, beliebig gewählt werden. Beispielsweise pflropft man zunächst N-Vinylpyrrolidon auf das Polymerisat (a) auf und danach ein Monomer (c) oder eine Mischung von Monomeren der Gruppe (c). Man kann jedoch auch zunächst die Monomeren der Gruppe (c) und danach N-Vinylpyrrolidon auf die Pflropfgrundlage polymerisieren oder eine Monomerenmischung aus (b) und (c) in einem Schritt auf (a) aufpfropfen. Vorzugsweise werden jedoch die Pflropfpolymerisate verwendet, bei deren Herstellung zunächst N-Vinylpyrrolidon und anschließend Vinylacetat auf die Pflropfgrundlage aufgepfropft wurden.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid sowie Mischungen der genannten Initiatoren, Redoxinitiatoren und Azostarter.

Die Pflropfpolymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 50 bis 200, vorzugsweise 70 bis 140°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Falls gewünscht, kann die oben beschriebene Pflropfpolymerisation auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Die Pflropfpolymerisation kann auch in Wasser als Lösemittel durchgeführt werden. In diesem Fall liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Monomeren der Komponente b) in Wasser mehr oder weniger gut löslich ist. Um wasserunlösliche Produkte, die während der Polymerisation entstehen können in Lösung zu überführen, kann man beispielsweise organische Lösemittel zusetzen, wie einwertige Alkohole mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Aceton oder Dimethylformamid. Man kann jedoch auch bei der Pflropfpolymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Pflropfpolymerisate durch Zugabe üblicher Emulgatoren oder Schutzkolloide, z.B. Polyvinylalkohol, in eine feinteilige Dispersion überführt. Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nichtionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 13 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Band 5, 249 (1954) hingewiesen.

Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Pflropfcopolymerisat, beträgt 0,1 bis 5 Gew.%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Pflropfpolymerisate. Sofern man Lösungen des Pflropfpolymerisates in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Pflropfpolymerisates

5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) zu b) zu c) im Pffropfpolymerisat beträgt 1:0,3:1 bis 1:5:30, vorzugsweise 1:0,5:1,5 bis 1:4:25. Die Pffropfpolymerisate haben einen K-Wert von 5 bis 200, vorzugsweise 5 bis 50. (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.%). Nach der Pffropfpolymerisation kann das Pffropfpolymerisat gegebenenfalls einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden, bei der bis zu 15 Mol.% der aufgepfropften Monomeren der Komponente (c) hydrolysiert werden. So führt beispielsweise die Hydrolyse von Pffropfpolymerisaten, zu deren Herstellung als Komponente (c) Vinylester verwendet werden, zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Pffropfpolymerisaten. Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe einer Base, wie Natronlauge oder Kalilauge oder auch durch Zugabe von Säuren und gegebenenfalls Erwärmen der Mischung vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate werden erfindungsgemäß in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.% Natriumtriphosphat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln verwendet. Zur Vergrauungsinhibierung beim Waschen werden die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate handelsüblichen Waschmittelformulierungen in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Waschmittelmischung, zugesetzt. Die Pffropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pffropfpolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z.B. Natriumsulfat oder Gerüststoffen (Zeolithen) sowie anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

Handelsübliche, pulverförmige Waschmittel, deren Phosphatgehalt unter 25 Gew.% liegt bzw. Waschmittel, die überhaupt phosphatfrei sind, enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Tenside, z.B. C₈-bis C₁₂-Alkylphenoethoxyate, C₁₂-bis C₂₀-Alkanolethoxyate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Polyalkylenoxide sind bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 50°C bis 60°C feste Stoffe und gut in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Es handelt sich hierbei um lineare oder verzweigte Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid und/oder Isobutylenoxid, die eine Blockstruktur besitzen oder die auch statistisch aufgebaut sein können. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert und/oder verestert und/oder aminiert und/oder mit Isocyanaten umgesetzt sein können.

Als Bestandteil pulverförmiger Waschmittel eignen sich auch anionische Tenside, wie C₈-bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂-bis C₁₆-Alkylsulfonate, C₁₂-bis C₁₆-Alkylsulfate, C₁₂-bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂-bis C₁₆-Alkanole. Pulverförmige Waschmittel enthalten üblicherweise 5 bis 20 Gew.-% eines Tensids oder einer Mischung von Tensiden.

Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem gegebenenfalls Polycarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, beispielsweise Weinsäure oder Zitronensäure.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil in Waschmittelformulierungen sind Inkrustierungsinhibitoren. Bei diesen Stoffen handelt es sich beispielsweise um Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. um Copolymerisate, z.B. Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Methacrylsäure bzw. um Copolymerisate von a) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit b) Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylestern, Allylestern, Itaconsäureestern, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Methylenmalonsäureester, Crotonsäure und Crotonsäureester. Außerdem kommen Copolymere aus Olefinen und C₁-bis C₄-Alkylvinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1.000 bis 100.000. Die Inkrustationsinhibitoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.% in Waschmitteln verwendet.

Weitere Mischungsbestandteile von Waschmitteln können auch Korrosionsinhibitoren, monomere, oligomere und polymere Phosphonate, Ethersulfonate auf der Basis von ungesättigten Fettalkoholen, z.B. Oleylalkoholethoxyatbutylether und deren Alkalisalze sein. Pulverförmige Waschmittel können gegebenenfalls auch Zeolithe enthalten, z.B. in einer Menge von 5 bis 30 Gew.% enthalten. Die Waschmittelformulierungen können gegebenenfalls auch Bleichmittel enthalten. Sofern Bleichmittel eingesetzt werden, betragen die üblicherweise angewendeten Mengen 3 bis 25 Gew.%. Das bekannteste Bleichmittel ist beispielsweise Natriumperborat. Außerdem können die Waschmittelformulierungen ggf. noch Bleichaktivatoren, Weichmacher, Entschäumer, Parfum, optische Aufheller und Enzyme enthalten. Stellmittel, wie Natriumsulfat, können gegebenenfalls in einer Menge von 10 bis 30 Gew.% in Waschmitteln enthalten sein.

Die oben beschriebenen Pffropfpolymerisate können auch als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Die Flüssigwaschmittel enthalten als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Der Tensidgehalt von Flüssigwaschmitteln liegt üblicherweise in dem Bereich von 15 bis 50 Gew.%. Als Tenside kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden sowie flüssige Polyalkyle-

noxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Pffropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssigwaschmittels nicht direkt mischbar sind, kann man mit Hilfe geringer Menge an Lösungsvermittlern, z.B. Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels, z.B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, eine homogene Mischung herstellen.

Die Pffropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetische Fasern enthaltendem Textilgut. Sie werden zu diesem Zweck dem letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus zugesetzt, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten Wäscheweichspüler erfolgen kann oder - falls ein Weichspüler nicht erwünscht ist - allein anstelle des Weichspülers. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschlösung. Die Verwendung der Pffropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger von abgelösten Schmutzteilchen, die in der Waschlösung vorhanden sind, angeschmutzt wird als ohne den Zusatz des Vergrauungsinhibitors bei der vorausgegangenen Wäsche.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte der Pffropfpolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in Dimethylformamid bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.% gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) der eingesetzten Polyalkylenoxide a) wurden aus der OH-Zahl errechnet.

Folgende Produkte wurden verwendet:

20

Pffropfcopolymerisate 1 bis 13

Diese Pffropfpolymerisate wurden in der Weise hergestellt, daß man auf das jeweils in Tabelle 1 angegebene Polyethylenoxid zunächst N-Vinylpyrrolidon und danach Vinylacetat bzw. eine Mischung aus Vinylacetat und Methylacrylat bei 105°C unter Verwendung von 2,25 Gew.-%, bezogen auf die bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzten Monomeren, an Dibenzoylperoxid aufpolymerisierte. Die K-Werte der erhaltenen Pffropfpolymerisate sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

30

Pffropfpolymerisat Nr.	M_n des ein- gesetzten PEO	Gewichtsverhältnis				K-Wert
		PEO	VP	VAc	MA	
1	6000	1	0,5	1	-	35,2
2	6000	1	2	4,1	-	37,8
3	9000	1	0,5	1,8	-	38,2
4	9000	1	2	7,1	-	34,4
5	9000	1	4	25	-	37,7
6	9000	1	0,5	1,8	-	40,1
7	9000	1	2	7,1	-	36,9
8	35000	1	1	4	-	48,9
9	wie Pffropfcopolymer 3, jedoch VAc-Anteil vollständig hydrolysiert (Vergleich)					50,2
10	wie Pffropfcopolymer 4, jedoch VAc-Anteil vollständig hydrolysiert (Vergleich)					68,9
11	9000	1	0,5	-	1,8	40,2
12	9000	1	2	-	7,1	38,2
13	9000	1	4	-	25	40,8

55

Die Abkürzungen in Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

M_n = Zahlenmittel des Molekulargewichts

PEO = Polyethylenoxid

VP = N-Vinylpyrrolidon

VAc = Vinylacetat

MA = Methylacrylat

Die Pfcopolymerisate 6 und 7 waren zu 15 Mol-% hydrolysiert.

- 5 Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Pfcopolymerisate wurde folgendermaßen geprüft: Polyesterprüfgewebe und Polyester/Baumwoll-Mischgewebe wurden zusammen mit einem Standard-Schmutzgewebe einer Reihe von 3 Wäschen unterzogen. Das Schmutzgewebe wird nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe nach jeder Wäsche stärker anschmutzt. Der Weißgrad des Testgewebes nach der 3. Wäsche dient zur Beurteilung des Anschmutzungsgrades. Die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Falle am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033).

Prüfbedingungen:

- 15 Prüfgerät: Launder-O-meter
 Wasserhärte: 3,5 mmol Ca/l, Ca: Mg = 3:2
 Flottenmenge: 250 ml
 Flottenverhältnis: 1:10
 Versuchstemperatur: 35 bis 60°C
 20 Versuchsdauer: 30 Minuten (mit Aufheizzeit)
 Waschmittelkonzentration: 8 g/l

- In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor jeweils in einer Menge von 0,5 %, bezogen auf das Testwaschmittel zugesetzt. Die Prüfgefäße enthielten jeweils 15 g Testgewebe (5 g Polyester-, 5 g Polyester-Baumwollmisch- und 5 g Baumwollgewebe) und 10 g Schmutzgewebe. Als Schmutzgewebe diente Baumwollschmutzgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, und zwar WFK 10D.

Das verwendete Testwaschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

- | | | | |
|----|--|-------------------|--|
| | C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat | 6,25 % | |
| | Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid | 4,7 % | |
| 30 | Seife | 2,8 % | |
| | Na-triphsphat (90 % Erhaltungsgrad) | 20 % | |
| | Na-perborat (Tetrahydrat) | 20 % | |
| | Na ₂ SO ₄ | 24 % | |
| | Natriumdisilikat | 6 % | |
| 35 | Mg Silikat | 1,25 % | |
| | Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz | 0,6 % | |
| | Tetranatriumsalz Salz der Ethylendiamintetraessigsäure | 0,2 % | |
| | Rest | Wasser auf 100 %. | |

- Es handelt sich also um ein phosphatreduziertes Waschmittel, wie es nach Inkrafttreten der 2. Stufe der Phosphathöchstmengenverordnung zum deutschen Waschmittelgesetz seit Januar 1984 im Handel anzutreffen ist.

- Tabelle 2 zeigt die Erhöhung der Remission von Polyester- und Polyester/Baumwollmischgewebe nach Zusatz von 0,5 % der erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Testwaschmittels. In Tabelle 2 sind außerdem die Ergebnisse von Vergleichsbeispielen angegeben.

50

55

Tabelle 2

5	Beispiel Nr.	Zusatz 0,5 %, bezogen auf Testwaschmittel	% Remission	
			PES	PES/BW
	1	Pfropfpolymer 1	62,6	68,9
10	2	Pfropfpolymer 2	64,5	67,1
	3	Pfropfpolymer 3	66,2	66,5
	4	Pfropfpolymer 4	66,3	65,8
	5	Pfropfpolymer 5	61,6	62,7
15	6	Pfropfpolymer 6	65,1	63,8
	7	Pfropfpolymer 7	66,0	63,1
	8	Pfropfpolymer 8	68,7	69,1
	9	Pfropfpolymer 11	65,1	65,8
20	10	Pfropfpolymer 12	66,0	66,3
	11	Pfropfpolymer 13	63,2	64,1
	12	Pfropfpolymer 12	65,8	66,1
	13	Pfropfpolymer 13	68,7	69,2

25

30	Vergleichsbeispiele	Zusatz	% Remission	
			PES	PES/BW
	1	-	44,7	61,3
	2	VAc/VP/DEAEA ¹⁾ Copolym. gem. Beisp. 8 der US-PS 4 444 561	55,2	61,5
35	3	PEO (Mn = 6000)	45,3	62,1
	4	PEO (Mn = 9000)	45,5	60,2
	5	PEO (Mn = 35000)	44,1	61,5
	6	PVP (Mv = 7000-11500)	45,3	62,4
40	7	PVP (Mv = 40000-54000)	46,1	61,5
	8	PVP (Mv = 90000-1 300000)	45,3	60,2
	9	PVAc-Dispersion in Wasser (K-Wert 42,0)	45,9	60,2
45	10	Pfropfcopolymer 9	41,3	60,0
	11	Pfropfcopolymer 10	42,5	59,8

1) DEAEA = Diethylaminoethylacrylat

50 Mv = Molekulargewicht nach dem Viskositätsmittel

Die Tabelle 2 zeigt, daß die Homopolymeren PEO, PVP und PVAc und die vollständig verseiften Pfropfpolymeren 9 und 10 praktisch keine Wirksamkeit als Vergrauungsinhibitor besitzen.

55

Ansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten in Waschmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut Ppropfpolymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Ppropfen von
- 5 (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) (a) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit
- (b) N-Vinylpyrrolidon und
- (c) einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure
- 10 ableitet und/oder einem Methyl-oder Ethylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure im Gewichtsverhältnis (a) : (b) : (c) von 1:0,3:1 bis 1:5:30, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Monomeren (b) und (c) bei Ppropfpolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepfropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können.
2. Verwendung von Ppropfpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich
- 15 sind durch Ppropfen von
- (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 1.000 bis 50.000 und einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 100 Mol.% mit
- (b) N-Vinylpyrrolidon und
- (c) Vinylacetat.
- 20 3. Verwendung von Ppropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert von 5 bis 200 (bestimmt nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.%) haben.
4. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen und gegebenenfalls anderen üblichen
- Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 5 Gew.% an
- 25 Ppropfpolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch Ppropfen von
- (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit
- (b) N-Vinylpyrrolidon und
- (c) einem Vinylester, der sich von einer gesättigten 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäure
- 30 ableitet und/oder einem Methyl-oder Ethylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure im Gewichtsverhältnis (a) : (b) : (c) von 1:0,3:1 bis 1:5:30, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Monomeren (b) und (c) bei der Ppropfpolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepfropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können.

35

40

45

50

55