

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86113884.0

51 Int. Cl.4: **C11D 3/37**

22 Anmeldetag: 07.10.86

30 Priorität: 12.10.85 DE 3536530

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.04.87 Patentblatt 87/17

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

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: **Schulz, Guenther, Dr.**  
**Wasgaustrasse 24**  
**D-6700 Ludwigshafen(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 Pfropfcopolymerisaten aus Polyalkylenoxiden und Vinylacetat als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.**

57 Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (Zahlenmittel) von 2000 bis 100.000 mit Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 1:0,2 bis 1:10 und deren Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15 % verseift sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

**EP 0 219 048 A2**

**Verwendung von Pfpfropcopolymerisaten aus Polyalkylenoxiden und Vinylacetat 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 Sequestriermittel 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 Wiederanschmutzens der Wäsche mit Schmutzteilchen 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 EP-PS 87 671 ist die Verwendung von Copolymerisaten, die als Monomereinheiten

a) 50 bis 90 Gew.% mindestens eines Vinyl-  
esters von C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-aliphatischen Carbonsäuren,

b) 5 bis 35 Gew.% mindestens eines N-Vinyl-  
lactams,

c) 1 bis 20 Gew.% mindestens eines basi-  
sche Gruppen enthaltenden Monomeren oder des-  
sen 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 mit der Maßgabe ein-  
polymerisiert enthalten, daß sich die Prozentzahlen  
jeweils auf 100 ergänzen,

als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und  
Nachbehandeln von synthetische Fasern enthal-  
tendem Textilgut bekannt.

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

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst  
durch Verwendung von Pfpfropcopolymerisaten, die  
erhältlich sind durch Pfpfropfen von a) Polyalkylen-  
oxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlen-  
mittel) von 2000 bis 100.000 auf Basis von Ethyle-  
noxid, 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 sind, als Vergrauungsinhibi-

toren beim Waschen und Nachbehandeln von Syn-  
thefasern enthaltendem Textilgut.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pro-  
dukte sind bekannt (vgl. DE-PS 10 77 430). Sie  
sind erhältlich durch Pfpfropfen von Polyalkylenoxi-  
den mit Vinylacetat, wobei die Pfpfropcopolymerisa-  
tion radikalisch initiiert wird. Hierfür kann man sich  
entweder üblicher Polymerisationsinitiatoren bedie-  
nen, die unter den Polymerisationsbedingungen in  
Radikale zerfallen oder die Polymerisation auch  
durch energiereiche Bestrahlung initiieren. Als  
Polyalkylenoxide kommen Polymerisate auf Basis  
von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butyleno-  
xid in Betracht, die ein Molekulargewicht -  
(Zahlenmittel) von 2000 bis 100.000, vorzugsweise  
4000 bis 50.000 haben. Die Alkylenoxid-Einheiten  
können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder  
in Form von Blöcken vorliegen, z.B. Blockcopol-  
polymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Block-  
copolpolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid  
sowie Blockcopolpolymerisate aus Ethylenoxid, Propy-  
lenoxid und Butylenoxid.

Zur Herstellung der Pfpfropcopolymerisate wer-  
den die in Betracht kommenden Polyalkylenoxide  
entweder in Vinylacetat gelöst und nach Zugabe  
eines Polymerisationsinitiators kontinuierlich oder  
diskontinuierlich polymerisiert. Ebenso ist eine  
halbkontinuierliche Arbeitsweise möglich, bei der  
man einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisieren-  
den Gemisches aus Polyalkylenoxid, Vinylacetat  
und Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur  
erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisa-  
tion den Rest der zu polymerisierenden Mischung  
nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die  
Pfpfropcopolymerisate können auch dadurch erhal-  
ten werden, daß man Polyalkylenoxid vorlegt, auf  
die Polymerisationstemperatur erwärmt und Vinyla-  
cetate und Starter entweder auf einmal, absatzweise  
oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor  
allem organische Peroxide, wie Diacetylperoxid,  
Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylpe-  
roxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butyl-perpivalat,  
tert.-Butyl-permaleinat, Cumolhydroperoxid,  
Diisopropyl-peroxidicarbonat, Bis-(o-toluoyl)-pero-  
xid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilau-  
roylperoxid, t-Butylperisobutytrat, t-Butylperacetat,  
Di-t-amylperoxid, t-Butylhydroperoxid sowie Mi-  
schungen von Initiatoren. Die Polymerisation kann  
in dem Temperaturbereich von 50 bis 200°C erfol-  
gen. Vorzugsweise wird die Pfpfropcopolymerisation  
bei 70 bis 140°C vorgenommen. Sie kann auch  
unter Druck stattfinden. Die Pfpfropcopolymerisation  
kann nach Art einer Lösungspolymerisation in ein-

em Lösemittel vorgenommen werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Propylenglykol, Ethylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole sowie Dioxan. Die Pffropfcopolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Wasser als Lösemittel durchgeführt. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel liegt zunächst eine Lösung vor, die in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Vinylacetats in eine Dispersion übergeht. Bei dieser Herstellmethode können gegebenenfalls auch Emulgatoren verwendet werden.

Pro 100 Gew.-Teile des Pffropfcopolymerisats bzw. Polyalkylenoxid und Vinylacetat, verwendet man 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile eines Lösemittels oder auch eines Lösemittelgemisches, z.B. eine Mischung aus Isopropanol und Wasser bzw. einer Mischung aus Ethylenglykol und Ethanol.

Das Gewichtsverhältnis von Polyalkylenoxid zu Vinylacetat im Pffropfcopolymerisat beträgt 1:0,2 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,5 bis 1:6. Als Pffropfundlage wird vorzugsweise Polyethylenoxid eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2000 bis 100.000, insbesondere 4000 bis 50.000 verwendet. Bis zu 15 % der Acetatgruppen des Pffropfcopolymerisats können gegebenenfalls verseift sein. Die Verseifung der Pffropfcopolymerisate, die dann zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Pffropfcopolymerisaten führt, wird durch Zugabe einer Base, wie NaOH oder KOH, bzw. durch Zugabe von Säuren, und gegebenenfalls Erwärmen der Mischung vorgenommen. Die erfindungsgemäß als Vergrauungsinhibitoren einzusetzenden Pffropfcopolymerisate haben einen K-Wert nach H. Fikentscher von 10 bis 200, vorzugsweise 20 bis 100 (bestimmt in 1 gew%iger Lösung in Essigsäureethylester bei 25°C).

Die oben beschriebenen Pffropfcopolymerisate werden in Waschmitteln mit reduziertem Phosphatgehalt (darunter soll ein Phosphatgehalt von weniger als 25 Gew.% Natriumtriphosphat verstanden werden) oder in phosphatfreien Waschmitteln verwendet. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Pffropfcopolymerisate werden handelsüblichen Waschmittelmischungen in einer Menge von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Waschmittelmischung zugesetzt. Die Pffropfcopolymerisate können dabei in Form einer Paste, einer hochviskosen Masse oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugesetzt werden. Die Produkte können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, wie z.B. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Gerüststoffen (Zeolithe) sowie festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

Weiterhin ist es möglich, die Produkte in feinverteilter Form der Waschmittelformulierung hinzuzusetzen.

Die handelsüblichen Waschmittel enthalten außer Phosphaten (als Gerüststoff) Tenside, z.B. C<sub>8</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylphenoylethoxylate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>20</sub>-Alkanolethoxylate, Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids, die gegebenenfalls Endgruppen verschlossen sind, anionische Tenside, wie C<sub>8</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfonate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfosuccinate, sulfatierte ethoxylierte C<sub>12</sub>/C<sub>16</sub>-Alkanole, sowie gegebenenfalls noch 0,5 bis 3 Gew.% eines Inkrustierungsinhibitors, wie Polymaleinsäure, Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymerisate, Polyacrylsäure bzw. deren Salze, außerdem Phosphateratzstoffe, wie Zeolithe in einer Menge von 5 bis 30 Gew.%, 3 bis 25 Gew.% eines Bleichmittels, wie Natriumperborat, gegebenenfalls Bleichaktivatoren, 10 bis 30 Gew.% Stellmittel, wie Natriumsulfat, Seife, Alkalien, wie Soda, Weichmacher und Entschäumer, Parfüm, optische Aufheller und gegebenenfalls Enzyme.

Die Pffropfcopolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetischen 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 eingesetzt. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschflotte. Die Verwendung der Pffropfcopolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger angeschmutzt wird als ohne den Zusatz des Vergrauungsinhibitors.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte der Pffropfcopolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 1 %iger Lösung in Essigsäureethylester bei einer Temperatur von 25°C gemessen; dabei bedeutet K = k•10<sup>3</sup>. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) der eingesetzten Polyetherdirole wurden aus der OH-Zahl errechnet.

Folgende Produkte wurden verwendet:

Pffropfcopolymerisate 1 bis 13

Die Pffropfcopolymerisate wurden nach der DE-PS 10 77 430 durch Aufpfropfen der in Tabelle 1 angegebenen Teile Vinylacetat auf jeweils 100 Teile eines Polyethylenoxids mit dem ebenfalls in der

Tabelle angegebenen Molekulargewicht (Zahlenmittel) hergestellt. Die K-Werte der Pfropf-

copolymerisate sind ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Propfco-polymerisat	Teile Vinylacetat	$\bar{M}_n$ der eingesetzten Polyethylenoxide	K-Wert der Pfropfco-polymerisate
1	60	35.000	42,2
2	120	35.000	41,6
3	200	35.000	50,1
4	200	9.000	41,0
5	250	9.000	42,4
6	275	9.000	41,4
7	300	9.000	42,6
8	100	4.000	21,9
9	200	4.000	23,9
10	300	4.000	26,8
11	100	1.500	15,6
12	200	1.500	18,3
13	300	1.500	21,2

Pfropfco-polymerisat 14

Dieses Pfropfco-polymerisat wurde durch vollständige Verseifung des Pfropfco-polymerisates 4 mit NaOH hergestellt.

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Pfropfco-polymerisate wurde folgendermaßen geprüft:

Polyesterprüfgewebe und Polyester/Baumwollmischgewebe 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 dritten Wäsche dient zur Beurteilung des Anschmutzungsgrades, die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Es wurde in % Remission mit einem Elrepho (Zeiss) Filter 8 gemessen.

Prüfbedingungen:

Prüfgerät: Launder-O-meter

35 Wasserhärte: 3,5  $\mu\text{mol Ca/l}$ , Ca: Mg = 3:2

Flottenmenge: 250 ml

Flottenverhältnis: 1:10

40 Versuchstemperatur: 35 bis 60°C

Versuchsdauer: 30 Minuten (mit Aufheizzeit)

45 Waschmittelkonzentration: 8 g/l

In den Beispielen wurde der Vergrauungsinhibitor 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.

55 Das verwendete Waschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

C <sub>12</sub> -Alkylbenzolsulfonat:	6,25 %
Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid:	4,7 %
Seife:	2,8 %
Na-triphosphat (90 % Erhaltungsgrad)	20 %
Na-perborat (Tetrahydrat):	20 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	24 %
Natriumdisilikat	6 %
Mg Silikat	1,25 %
Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz	0,6 %
Ethylendiamintetraessigsäure, Na <sub>4</sub> -Salz	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/Baumwollmi-

schgewebe nach Zusatz von 0,5 % der erfindungsgemäßen Produkte, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Waschmittels, im Vergleich zu dem Waschversuch ohne Zusatz und zu einem Zusatz eines Vergrauungsinhibitors gemäß EP-PS 87 671.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

		Z Remission	
		PES	PES/Bw
ohne Zusatz		41,1	56,0
Vergleichs- beispiel			
1	VAc/VP/DEAEA-Copolymerisat*) gemäß Beisp. 8 der EP-PS 87 671	56,8	61,6
2	Pfropfcopolymer 11	45,2	58,5
3	Pfropfcopolymer 12	52,2	58,0
4	Pfropfcopolymer 13	54,0	60,0
5	Dispergiertes Polyvinylacetat (K-Wert 42)	48,8	56,5
6	Polyethylenoxid (MG 9000)	42,2	56,2
7	Pfropfcopolymer 14	41,8	56,4

## Beispiel

1	Pfropfcopolymer 1	58,4	58,5
2	Pfropfcopolymer 2	69,9	68,2
3	Pfropfcopolymer 3	71,1	69,1
4	Pfropfcopolymer 4	71,2	66,1
5	Pfropfcopolymer 5	71,4	66,5
6	Pfropfcopolymer 6	70,7	65,7
7	Pfropfcopolymer 7	69,6	65,3
8	Pfropfcopolymer 8	57,1	64,6
9	Pfropfcopolymer 9	68,3	65,3
10	Pfropfcopolymer 10	62,4	62,3

\*) VAc = Vinylacetat  
 VP = Vinylpyrrolidon  
 DEAEA = Diethylaminoethylacrylat  
 PEG = Polyethylenglykol

PES = Polyestergewebe  
 PES/Bw = Polyester/Baumwoll-  
 Mischgewebe

Die Tabelle zeigt, daß einerseits ein Absinken der Wirkung eintritt, wenn das als Ausgangsmaterial für die Pfropfcopolymeren gewählte Polyethylenglykol unter ein Molekulargewicht von ca. 2000 absinkt, zum anderen ein Maximum in der Wirkung bei einem Polyethylenglykol/Vinylacetat-Verhältnis von etwa 1:2 bis 1:2,5. Gleichzeitig ist ersichtlich, daß die in der EP-PS 087 671 beschriebenen Copolymeren des Vinylacetats von den erfindungsgemäßen Produkten deutlich übertroffen sind. Außerdem zeigt die Tabelle, daß in Wasser dispergiertes Polyvinylacetat allein sowie Polyethylenglykol allein praktisch keine vergrauungsinhibierende Wirkung besitzt, ebenso wie ein Pfropfcopolymeri-

45 sat, deren Acetatgruppen vollständig verseift worden sind.

## Ansprüche

50 1. Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2000 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 sind, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.

2. Verwendung von Pflropfcopolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Pfropfen von (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 4000 bis 50.000 mit (b) Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 1:0,5 bis 1:6.

3. Verwendung von Pflropfcopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert nach H. Fikentscher von 10 bis 200 haben (bestimmt in 1 gew.%iger Lösung in Essigsäureethylester bei 25°C).

4. Verwendung von Pflropfcopolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Pfropfen von (a) Polyethy-

lenoxid eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2000 bis 50.000 mit (b) Vinylacetat im Gewichtsverhältnis 1:0,5 bis 1:6 und einem K-Wert von 10 bis 200 haben (bestimmt in 1 %iger Lösung in Essigsäureethylester bei 25°C).

5. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Bleichmitteln und üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 3 Gew.% von Pflropfcopolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch Pfropfen von (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 2000 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 sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

7