

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 285 038 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.07.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **88104889.6**

(22) Anmeldetag: **26.03.88**

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

(30) Priorität: **03.04.87 DE 3711318**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.88 Patentblatt 88/40

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.07.93 Patentblatt 93/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 219 048
GB-A- 922 457

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

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

EP 0 285 038 B1

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

Beschreibung

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 EP-A-0 219 048 (= DE-Patentanmeldung P 35 36 530.7) ist bekannt, Ppropfpolymerisate, die erhältlich sind durch Ppropfen 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 Ppropfpolymerisate einsetzt, 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
- (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 Ppropfcopolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können.

Als Ppropfgrundlage 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 Ppropfgrundlage 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 Pfropfpolymerisate 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 Pfropfpolymerisation 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 Pfropfpolymerisate 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 Pfropfpolymerisate kann die Reihenfolge, in der die Monomeren (b) und (c) auf das Polymerisat (a) aufgepfropft werden, beliebig gewählt werden. Beispielsweise pfropft 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 Pfropfgrundlage polymerisieren oder eine Monomerenmischung aus (b) und (c) in einem Schritt auf (a) aufpfropfen. Vorzugsweise werden jedoch die Pfropfpolymerisate verwendet, bei deren Herstellung zunächst N-Vinylpyrrolidon und anschließend Vinylacetat auf die Pfropfgrundlage 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 Pfropfpolymerisation 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 Pfropfpolymerisation 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 Pfropfpolymerisation 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 Pfropfpolymerisation in Wasser so verfahren, daß man die wasserunlöslichen Pfropfpolymerisate 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 Pfropfcopolymerisat, beträgt 0,1 bis 5 Gew.%. Bei Verwendung von Wasser als Lösemittel erhält man Lösungen bzw. Dispersionen der Pfropfpolymerisate. Sofern man Lösungen des Pfropfpolymerisates in einem organischen Lösemittel herstellt bzw. in Mischungen aus einem organischen Lösemittel und Wasser, so verwendet man pro 100 Gew.-Teile des Pfropfpolymerisates 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 Pfpfropfpolymerisat beträgt 1:0,3:1 bis 1:5:30, vorzugsweise 1:0,5:1,5 bis 1:4:25. Die Pfpfropfpolymerisate 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 Pfpfropfpolymerisation kann das Pfpfropfpolymerisat gegebenenfalls einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden, bei der bis zu 15 Mol.% der aufgefropften Monomeren der Komponente (c) hydrolysiert werden. So führt beispielsweise die Hydrolyse von Pfpfropfpolymerisaten, zu deren Herstellung als Komponente (c) Vinylester verwendet werden, zu Vinylalkohol-Einheiten enthaltenden Pfpfropfpolymerisaten. 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 Pfpfropfpolymerisate 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 Pfpfropfpolymerisate handelsüblichen Waschmittelformulierungen in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Waschmittelmischung, zugesetzt. Die Pfpfropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösemittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pfpfropfpolymerisate 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-Alkylphenoethoxylate, C₁₂- bis C₂₀-Alkanolethoxylate, 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. Oleylalkoholethoxylatbutylether 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 Pfpfropfpolymerisate 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 Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Pfpfropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssig-

waschmittels 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 Ppropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von synthetische Fasern
 5 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 Waschflotte. Die Verwendung der Ppropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten
 10 Waschzyklus weit weniger von abgelösten Schmutzteilchen, die in der Waschflotte 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 Ppropfpolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie,
 Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in Dimethylformamid bei einer Temperatur von 25°C und einer
 15 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:

Ppropfcopolymerisate 1 bis 13

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

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

5	Nr.	Pfropfpolymerisat 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
10	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
15	8	35000	1	1	4	-	48,9
	9	wie Pfropfcopolymer 3, jedoch VAc-Anteil vollständig hydrolysiert (Vergleich)					50,2
20	10	wie Pfropfcopolymer 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
25	13	9000	1	4	-	25	40,8

Die Abkürzungen in Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

30	M _n	= Zahlenmittel des Molekulargewichts
	PEO	= Polyethylenoxid
	VP	= N-Vinylpyrrolidon
	VAc	= Vinylacetat
35	MA	= Methylacrylat

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

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der oben angegebenen Pfropfcopolymerisate 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:	
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
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:

5	C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	6,25 %
	Talgfettalkohol umgesetzt mit 11 Ethylenoxid	4,7 %
	Seife	2,8 %
	Na-triphsphat (90 % Erhaltungsgrad)	20 %
10	Na-perborat (Tetrahydrat)	20 %
	Na ₂ SO ₄	24 %
	Natriumdisilikat	6 %
	Mg Silikat	1,25 %
	Carboxymethylcellulose (CMC), Na-Salz	0,6 %
15	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.

Tabelle 2

30	Beispiel		Zusatz		% Remission	
	Nr.	0,5 %, bezogen auf Testwaschmittel			PES	PES/BW
	1	Pfropfpolymer	1		62,6	68,9
	2	Pfropfpolymer	2		64,5	67,1
35	3	Pfropfpolymer	3		66,2	66,5
	4	Pfropfpolymer	4		66,3	65,8
	5	Pfropfpolymer	5		61,6	62,7
40	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
45	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

Vergleichsbeispiele	Zusatz	% Remission	
		PES	PES/BW
5	1	-	44,7
	2	VAc/VP/DEAEA ¹⁾	61,3
10	Copolym. gem. Beisp. 8 der US-PS 4 444 561		
	3	PEO (Mn = 6000)	55,2
	4	PEO (Mn = 9000)	61,5
	5	PEO (Mn = 35000)	45,3
15	6	PVP (Mv = 7000-11500)	62,1
	7	PVP (Mv = 40000-54000)	60,2
	8	PVP (Mv = 90000-1 300000)	44,1
	9	PVP (Mv = 90000-1 300000)	45,3
20	PVAc-Dispersion in Wasser (K-Wert 42,0)		
	10	Pfropfcopolymer 9	45,9
	11	Pfropfcopolymer 10	60,2
			41,3
			42,5

1) DEAEA = Diethylaminoethylacrylat

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.

Patentansprüche

- Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von
 - Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 300 bis 100.000 auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit
 - N-Vinylpyrrolidon und
 - 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 Pfropfpolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepfropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Synthefasern enthaltendem Textilgut.
- Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Pfropfen von
 - Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts (nach dem Zahlenmittel) von 1.000 bis 50.000 und einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 100 Mol.% mit
 - N-Vinylpyrrolidon und
 - Vinylacetat.
- Verwendung von Pfropfpolymerisaten 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.
- 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 Pfropfpolymerisaten enthalten, die erhältlich sind durch Pfropfen von
 - 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
 5 Monomeren (b) und (c) bei der Pfropfpolymerisation beliebig ist und bis zu 15 Mol-% der aufgepfropften Monomeren (c) hydrolysiert sein können.

Claims

- 10 1. Use as grayness inhibitor in the wash and after-treatment of textile materials containing synthetic fibers of a graft polymer obtainable by grafting
 - (a) a polyalkylene oxide which has a number average molecular weight of from 300 to 100,000 and is based on ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide with
 - (b) N-vinylpyrrolidone and
 - 15 (c) a vinyl ester derived from a saturated monocarboxylic acid containing from 1 to 6 carbon atoms and/or a methyl or ethyl ester of acrylic or methacrylic acid
 in a weight ratio (a):(b):(c) of from 1:0.3:1 to 1:5:30, the order of the addition of monomers (b) and (c) in the graft polymerization being immaterial and it being possible for up to 15 mole % of the grafted-on monomers (c) to be hydrolyzed.
- 20 2. Use of a graft polymer as claimed in claim 1, wherefor it is obtainable by grafting
 - (a) a polyalkylene oxide have a number average molecular weight of from 1,000 to 50,000 and an ethylene oxide content of from 40 to 100 mole % with
 - (b) N-vinylpyrrolidone and
 - 25 (c) vinyl acetate.
3. Use of a graft polymer as claimed in either of claims 1 and 2, wherefor it has a K value of from 5 to 200 (determined according to H. Fikentscher in 2% strength by weight solution in dimethylformamide at 25 ° C).
- 30 4. A detergent comprising surfactants, builders and optionally other conventional additives which contains, as an added soil antiredeposition agent, from 0.1 to 5% by weight of a graft polymer which is obtainable by grafting
 - (a) a polyalkylene oxide which has a number average molecular weight of from 300 to 100,000 and is based on ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide with
 - 35 (b) N-vinylpyrrolidone and
 - (c) a vinyl ester derived from a saturated monocarboxylic acid containing from 1 to 6 carbon atoms and/or a methyl or ethyl ester of acrylic or methacrylic acid in a weight ratio (a):(b):(c) of from 1:0.3:1 to 1:5:30, the order of the addition of monomers (b) and (c) in the graft polymerization being
 - 40 immaterial and it being possible for up to 15 mole % of the grafted-on monomers (c) to be hydrolyzed.

Revendications

- 45 1. Utilisation de polymères greffés qui sont obtenus par greffage
 - (a) d'oxydes de polyalkylène ayant un poids moléculaire (moyenne en nombre) de 300 à 100 000, à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde de butylène, avec
 - (b) de la N-vinylpyrrolidone et
 - (c) un ester vinylique qui dérive d'un acide monocarboxylique saturé contenant 1 à 6 atomes de
 - 50 carbone, et/ou un ester méthylique ou éthylique de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique,
 dans un rapport pondéral (a) : (b) : (c) de 1:0,3:1 à 1:5:30, l'ordre de l'addition des monomères (b) et (c) dans la polymérisation par greffage étant quelconque et jusqu'à 15% en moles des monomères greffés (c) pouvant être hydrolysés, comme inhibiteurs de la coloration en gris au cours du lavage et du traitement ultérieur de textiles contenant des fibres synthétiques.
- 55 2. Utilisation de polymères greffes selon la revendication 1, caractérisée en ce que ces polymères sont obtenus par greffage

- (a) d'oxydes de polyalkylène ayant un poids moléculaire (moyenne en nombre) de 1000 à 50 000 et une proportion d'oxyde d'éthylène de 40 à 100% en moles, avec
- (b) de la N-vinylpyrrolidone et
- (c) de l'acétate de vinyle.

5

3. Utilisation de polymères greffés selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ces polymères ont une valeur K de 5 à 200 (déterminée par la méthode de H. Fikentscher dans du diméthylformamide à 25 ° C et avec une concentration de polymère de 2% en poids).

10

4. Agents de lavage à base de tensides, d'adjuvants de lavage et éventuellement d'autres additifs usuels, caractérisés en ce qu'ils contiennent, en tant qu'additif inhibiteur de la coloration en gris, de 0,1 à 5% en poids de polymères greffés qui ont été obtenus par greffage

15

- (a) d'oxydes de polyalkylènes ayant un poids moléculaire (moyenne en nombre) de 300 à 100 000, à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde de butylène, avec

- (b) de la N-vinylpyrrolidone et

- (c) un ester vinylique qui dérive d'un acide monocarboxylique saturé contenant 1 à 6 atomes de carbone, et/ou un ester méthylique ou éthylique de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, dans un rapport pondéral (a) : (b) : (c) de 1:0,3:1 à 1:5:30, l'ordre de l'addition des monomères (b) et (c) dans la polymérisation par greffage étant quelconque et jusqu'à 15% en moles des monomères greffés (c) pouvant être hydrolysés.

20

25

30

35

40

45

50

55