

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 584 736 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**20.01.1999 Patentblatt 1999/03**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/37, C08F 216/06**

(21) Anmeldenummer: **93113341.7**

(22) Anmeldetag: **20.08.1993**

### (54) Verwendung von Polyvinylalkoholen als Waschmittelzusatz

Use of polyvinyl alcohols as detergent additive

Utilisation d'alcools polyvinyliques en tant qu'additifs pour détergents

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

(30) Priorität: **25.08.1992 DE 4228118**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.03.1994 Patentblatt 1994/09**

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Antwerpen, Werner**  
**D-65824 Schwalbach/Taunus (DE)**
- **Schindler, Hermann, Dr.**  
**D-65719 Hofheim/Taunus (DE)**
- **Reinhardt, Gerd, Dr.**  
**D-65779 Kelkheim/Taunus (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A- 0 327 927</b>	<b>EP-A- 0 572 724</b>
<b>WO-A-93/15174</b>	<b>WO-A-93/22417</b>
<b>WO-A-93/23444</b>	<b>DE-A- 3 536 530</b>

**EP 0 584 736 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**

Das heutzutage in Haushalt und Industrie gewaschene Waschgut besteht aus einheitlichen oder, besonders im Haushalt, größtenteils aus verschiedenen Fasertypen, insbesondere aus natürlichen Fasern, vornehmlich Baumwolle oder Wolle, aus regenerierten Cellulosefasern, z.B. Viskose, aus synthetischen Fasern, z.B. Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril, und aus Mischungen solcher Fasern. Im Gegensatz zur sogenannten "Weißwäsche", welche aus ungefärbten Textilien besteht, ist die sogenannte "Buntwäsche" aus gefärbten Textilien meist in verschiedenen Farbtönen und Farbtiefen, von hell bzw. pastell bis dunkel zusammengesetzt. Es ist selbstverständlich, daß in einem Waschgang Haushaltbuntwäsche Textilien mit den verschiedensten Farbechtheiten vorhanden sein können. Falls dabei die Färbungen nicht genügend waschecht sind, kommt es während des Waschprozesses zum Ablösen von Farbstoffen oder von Farbstoffabbauprodukten und zum Abbluten davon in die Waschflotte. Durch das Neuaufziehen dieser abgelösten (abgebluteten) Bestandteile auf die mitgewaschenen anderen Textilien resultiert ein "Anschmutzen", eine Nuancenverschiebung und/oder eine Fleckenbildung durch abgebluteten, eventuell ungleichmäßig verteilten, neu-aufgezogenen Farbstoff oder Farbstoffabbauprodukte. Das Ablösen und/oder Zersetzen von Farbstoff einer nicht genügend echten Färbung wird z.B. durch höhere Temperaturen, wiederholte Waschoperationen, Flottenverhältnis von Waschflotte zu Waschgut, Zusammensetzung der eingesetzten Waschmittel und deren Konzentration in der Waschflotte begünstigt, wobei auch der Typ der verwendeten Waschmaschinen und Waschprogramme einen Einfluß auf das Ablösen von Farbstoff bzw. Farbstoffabbauprodukten einer nicht genügend "haushaltwäschegeeichten" Färbung haben können, z.B. bedingt durch die mechanische Beanspruchung des Waschgutes während des Waschens etc. Als weitere Gründe für einen Echtheitsabfall können auch die verwendete Wasserqualität (z.B. durch Chlorgehalt), die Zusammensetzung bestimmter Zusätze für die pflegeleichte Handhabung und die Qualität und Struktur des Textilmaterials bzw. der Fasern genannt werden. Als Beispiel für das genannte sei Waschgut aus Cellulosefasern, vor allem die Baumwolle genannt; dieses wird meistens mit Direktfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, Küpenfarbstoffen oder Naphtholfarbstoffen gefärbt, hauptsächlich mit Direktfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen. Sowohl Färbungen mit Direktfarbstoffen als auch Färbungen mit Reaktivfarbstoffen auf Cellulose neigen beim wiederholten Waschen zu mehr oder weniger ausgeprägtem "Abbluten" in die Waschflotten - in den Waschflotten befinden sich folglich beispielsweise unfixierter Farbstoff, hydrolysiertes Farbstoff und/oder abgespaltener Farbstoff - was zu den oben geschilderten Problemen führt.

Die Farbübertragungsreaktion wird häufig in zwei Teilschritte untergliedert:

- Ablösung der Farbstoffpartikel von der Textilfaser
- Redeposition auf einer anderen Stelle des Waschgutes.

Zur Verhinderung dieser Reaktion sind in der Literatur verschiedene Vorschläge beschrieben.

Zum einen ist es möglich, den Farbstoff, während er in der Waschflotte gelöst vorliegt, oxidativ zu zerstören. Bei Verwendung herkömmlicher Vollwaschmittel stellt dies kein Problem dar, da diese meist ein Bleichsystem bestehend aus Perborat und einem Persalzaktivator, wie Tetraacetylenhendiämin, TAED, enthalten. Die sich daraus bildende Peressigsäure zerstört die gelösten Farbstoffe vollständig, bevor ein Aufziehen auf die Faser möglich ist. Nachteilig ist jedoch dabei, daß bei reaktiven Perborataktivatoren auch zu Farbschäden durch Ausbleichen der Textilfarben kommen kann.

Neben Bleichaktivatoren sind auch Enzyme mit peroxidatischen Eigenschaften für diese Anwendungen geeignet (CA-A-2 067 748).

Eine andere Möglichkeit zur Verhinderung der Farbübertragung ist das Einarbeiten polymerer Farbübertragungsinhibitoren in die Waschmittelformulierung. In diesem Falle werden die abgelösten Farbstoffpartikel in der Waschlauge durch das Polymer komplexiert und stabilisiert und somit ein Wiederaufziehen auf die Faser verhindert.

Als bevorzugte Inhibitoren werden Homopolymere des Vinylimidazols und Vinylpyrrolidons eingesetzt.

CA-A-0 094 635 beschreibt Waschmittelformulierungen mit verminderter Farbübertragung während des Waschvorganges, die Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthalten.

Aus DE-A-38 03 630 sind Waschmittelzusätze zur Vermeidung der Farbübertragung während des Waschens bekannt, die Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol oder N-Vinylloxazolidon enthalten.

Die DE-A-37 11 299 offenbart mit Vinylestern gepfropfte Polyvinylpyrrolidone als Vergrauungsinhibitoren für Synthesefasern enthaltende Textilien.

Nachteilig an diesen polymeren Farbübertragungsinhibitoren ist ihre oftmals geringe Löslichkeit, insbesondere bei modifizierten Polyvinylpyrrolidon, die eine Einarbeitung in flüssige Waschmittelformulierungen erschwert sowie die ungenügende biologische Abbaubarkeit.

Aus DE-A- 3 536 530 ist die Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden mit Vinylacetat erhalten werden, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen von Textilmaterial bekannt.

EP-A- 572 724 beschreibt ein Bleichmittel, das neben einer Perverbindung Polyvinylalkohol enthält.

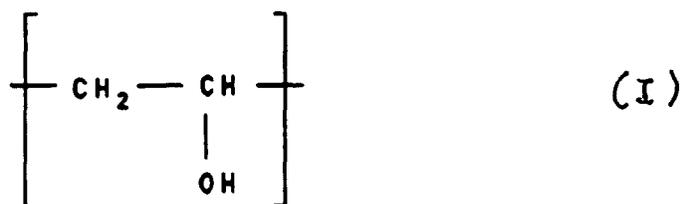
In WO-A-93/22417 werden Kapseln aus einer Polymerzusammensetzung beschrieben, wobei diese Polymerzusammensetzung aus einem hydrophoben Polymerkern und einem weiteren hydrophilen, nicht-ionischen Polymeren besteht.

WO-A-93/23444 beschreibt Copolymere von Itaconsäure und Vinylalcohol und deren Verwendung als Gerüststoffe in Waschmitteln.

WO-A-93/15174 beschreibt Farbübertragungsinhibitoren, bestehend aus einem Metall-Katalysator, einem Polymer und einem Enzymsystem. Dabei kommt als Polymer unter anderem Polyvinylalkohol in Frage.

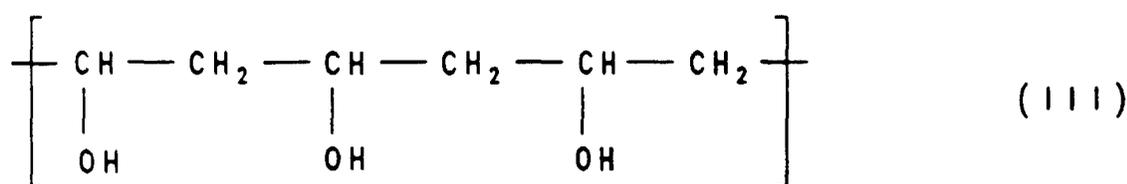
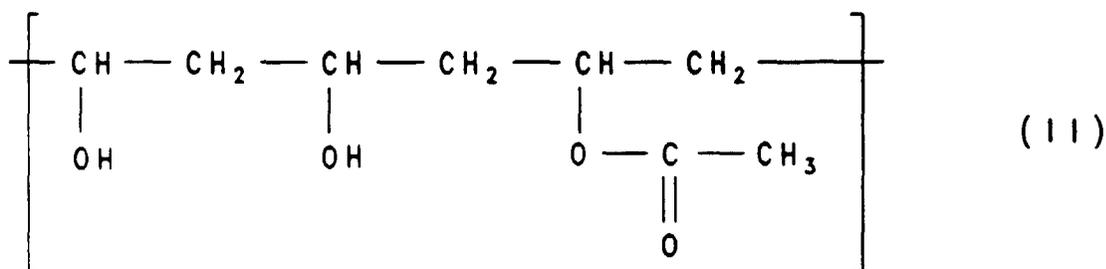
Es wurde nun gefunden, daß unter Verwendung der nachstehend definierten Verbindungen beim Waschen bzw. als Waschmittelzusätze diese Probleme besser gelöst werden, d.h. Farbübertragungsinhibitoren bereitgestellt werden, die problemlos in pulverförmige als auch flüssige Reinigungsmittel eingearbeitet werden können und zudem noch biologisch abbaubar sind.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymeren enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I



und gegebenenfalls weitere wiederkehrende Struktureinheiten, die sich z.B. durch Hydrolyse/Alkoholyse von mit Vinylacetat copolymerisierbaren Monomeren ableiten, als Waschmittelzusatz zur Verhinderung des Wiederaufziehens von abgelösten Farbstoffen und Farbstoffprodukten, wobei die gleichzeitige Verwendung von metallhaltigen Katalysatoren aus der Gruppe der Metallporphine, Metallporphyrine, Metallphthalocyanine, sowie deren wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Derivate, ausgeschlossen ist.

Bevorzugte Verwendung finden "teil-" und/oder "vollhydrolysierte" Polyvinylalkohole der allgemeinen Formeln II und III



Polyvinylalkohole sind Polymere des in freier Form nicht existenzfähigen Vinylalkohols und werden durch Polymerisation des stabilen Vinylacetats und anschließender Alkoholyse des erhaltenen Polyvinylacetats hergestellt.

Die Polymerisation erfolgt nach dem Prinzip der Radikalkettenpolymerisation in einem organischen Lösungsmittel, zumeist Methanol. Die erforderlichen Radikale liefern Initiatoren mit Peroxy- oder Azo-Gruppen durch Zerfall im Reaktionsgemisch.

Das in Methanol gelöste Polyvinylacetat wird durch Umesterung mit Methanol (Alkoholyse) in Polyvinylalkohol

überführt. Als Katalysatoren dienen vorzugsweise Basen, insbesondere Natriumhydroxid.

Durch Variieren von Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit läßt sich der Gehalt von restlichen Acetylgruppen einstellen. Man unterscheidet daher zwischen "voll-" und "teilhydrolysierten" Polyvinylalkoholen. Die teilhydrolysierten Polyvinylalkohole der Formel II sind theoretisch als ein Mischpolymerisat von Vinylalkohol mit Vinylacetat aufzufassen, wobei der Vinylalkoholgehalt soweit überwiegt, daß das Gesamtmolekül wasserlöslich ist. Im allgemeinen beträgt der Acetylgehalt ca. 11 Gew.-% entsprechend einem Hydrolysegrad des zugrunde liegenden Polyvinylacetats von 88 Mol.-% und einer Esterzahl von ca. 140 mg KOH/g. Der Acetylgehalt kann auch deutlich höher liegen: So sind aus der Praxis Hydrolysegrade bis zu ca. 45 bis 50 Mol.-% im Einsatz.

Die restlichen Acetylgruppen können unregelmäßig, regelmäßig oder gehäuft/blockartig über eine Polyvinylalkoholkette verteilt sein. Die Art der Verteilung wird durch die Wahl des Katalysators und, bei Verwendung von Lösemitteln, durch deren Art bestimmt. So sind bei alkalischer Alkoholyse die Restacetylgruppen weitgehend blockartig, bei saurerer Alkoholyse überwiegend statistisch verteilt.

Bei den teilhydrolysierten Polyvinylalkoholen der Formel II werden bevorzugt Verbindungen mit einem Restacetylgehalt kleiner 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 30 Gew.-% verwendet.

Die gewichtsbezogene Molmasse  $\bar{M}_w$  liegt im Bereich von 5000 bis 300000, bevorzugt 20000 bis 200000, besonders bevorzugt 60000 bis 160000. Die Bestimmungsmethoden ergeben jeweils verschiedene Zahlen, hier sind Werte nach Reacetylierung des Polyvinylalkohols in Pyridin angeführt. Der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_w$  liegt zwischen 200 und 5000, bevorzugt 400 bis 3000.

Die Viskosität (4 gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C (DIN 530 15) liegt im Bereich zwischen 2 und 50 mPa·s, bevorzugt 10 bis 30 mPa·s.

Der Hydrolysegrad (Verseifungsgrad) liegt bevorzugt im Bereich zwischen 70 und 95 Mol.-%.

Unter vollhydrolysierten Polyvinylalkoholen der Formel III werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von ca. 97 bis 100 Mol.-% verstanden.

Bei den vollhydrolysierten Polyvinylalkoholen werden bevorzugt Verbindungen mit einem Restacetylgehalt kleiner 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 2 Gew.-% eingesetzt.

Die gewichtsbezogene Molmasse  $\bar{M}_w$  liegt im Bereich zwischen 5000 und 300000, bevorzugt 30000 bis 200000, besonders bevorzugt 60000 bis 120000.

Der Polymerisationsgrad  $\bar{P}_w$  liegt zwischen 100 und 5000, bevorzugt zwischen 600 bis 3000.

Die Viskosität (4 gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C, DIN 530 15) liegt üblicherweise zwischen 0,1 und 100 mPa·s, bevorzugt 6 bis 50 mPa·s, besonders bevorzugt 10 bis 30 mPa·s.

Der Hydrolysegrad (Verseifungsgrad) liegt bevorzugt im Bereich oberhalb 98 Mol.-%.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylalkohole sind wasserlöslich und biologisch gut abbaubar.

Die Lösecharakteristik eines Polyvinylalkohols kann durch die in Lösung gegangene Produktmenge bei bestimmter Temperatur (z.B. bei 90, 60, 40 und 20°C) in vorgegebenem Zeitraum unter vergleichbaren apparativen Bedingungen beschrieben werden (Lösekurve). Die Ermittlung der relativen Lösegeschwindigkeit erfolgt nach den üblichen Labormethoden. Je nach Viskosität (K-Wert) und Hydrolysegrad dauert der Lösevorgang unterschiedlich lang. Ganz allgemein ist jedoch zu sagen, daß Polyvinylalkohole Verwendung finden, die bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 90°C eine Löslichkeit von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% besitzen, wobei die Lösezeit nicht mehr als 45 min betragen soll.

Es hat sich gezeigt, daß bei niedrigviskosen teilhydrolysierten Polyvinylalkoholen mit einer Viskosität im Bereich von 2 bis 10 mPa·s nach einer Zeit von 30 min. ungefähr 96 % des Polymeren in Lösung gegangen sind. Die noch nicht gelösten Bestandteile lösen sich aber bei ungefähr 90°C rückstandslos auf.

Beim Auflösen der vollhydratisierten Polyvinylalkohole hat sich gezeigt, daß nur verhältnismäßig geringe Mengen an Polyvinylalkohol in Lösung geht. Erst beim Überschreiten dieser Temperatur erfolgt ein deutliches Lösen, wobei schließlich bei 90°C quantitative, klare und stuppenfreie Lösungen erhalten werden.

Die Lösegeschwindigkeit von Polyvinylalkoholen wird auch sehr stark durch die anwesenden weiteren Produkte eines Waschmittels in Art und Menge beeinflusst. Insbesondere bei Anwesenheit von Perborat/Borat oder ionogenen Verbindungen höherer Konzentration erweisen sich die von uns bevorzugten Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad < ca. 80 Mol.-% als besonders für den Verwendungszweck geeignet. Weiterhin verhalten sich copolymere Polyvinylalkohol-Typen (z.B. innerlich weichgemachte Produkte, wie Mowiol GE 4-86) ebenfalls diesbezüglich als weniger problematisch/geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylalkohole können auf verschiedene Art und Weise eingesetzt werden. Bei dem Einsatz in Waschmittelpulvern werden die Polyvinylalkohole üblicherweise in Form eines Granulats eingesetzt, wobei die Korngröße bei 200 bis 1500 µm liegt und die kleinste Korngröße 200 µm betragen kann.

Bei dem Einsatz in Flüssigwaschmitteln werden die Polyvinylalkohole in gelöster Form eingesetzt. Hierbei können die Polyvinylalkohole als Lösung, bevorzugt wäßrige Lösung, dem Flüssigwaschmittel zugefügt werden, oder sie werden als Pulver unter Auflösen eingearbeitet.

Die beschriebenen teil- und vollhydrolysierten, erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylalkohole sind unter dem

Warenzeichen ®Mowiol (Hoechst AG, DE) erhältlich.

Neben den vorstehend beschriebenen Polyvinylalkoholen können überraschenderweise auch Polyvinylalkohol-stabilisierte Kunstharzdispersionen auf Basis homo- bzw. copolymerer Dispersionen sowie insbesondere durch Sprüh-trocknung hergestellte, redispersierbare Dispersionspulver als Farbübertragungsinhibitor Verwendung finden.

Derartige Dispersionen bzw. daraus hergestellte Dispersionspulver bestehen bevorzugt aus Homo- oder Copolymeri-saten, bevorzugt auf Basis von Vinylacetat oder Vinylacetat/Ethylen, Vinylacetat/Ethylen/Acrylsäurederivaten sowie Vinylacetat/Versaticsäure-Vinylester.

Die angesprochenen Flüssig- und Festprodukte enthalten neben Polyvinylacetat oder Copolymeren auf Basis von Vinylacetat usw. üblicherweise 3 bis 20 Gew.-% PVAL. Die nach der bekannten Emulsionspolymerisations-Methode hergestellten, oben erwähnten Dispersionen bzw. daraus hergestellte Dispersionspulver enthalten Polyvinylalkohol, der zum Teil in wäßriger Lösung als Schutzkolloid vorhanden, zum anderen Teil im wasserunlöslichen Polymerpartikel durch die Methode der radikalischen Polymerisation im wasserunlöslichen Partikel aufgepfropft worden ist.

Die Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionspulver aus den wäßrigen Kunstharzdispersionen sind bekannt und brauchen nicht näher erläutert zu werden. Die vorstehend beschriebenen Zusätze bieten also den Vorteil, einem Waschmittel je nachdem als flüssige Dispersion oder als trockenes, redispersierbares Dispersionspulver zugesetzt werden zu können.

Beispielhaft für solche homopolymeren Polyvinylacetat-Dispersionspulver seien ®Mowilith-Pulver D und ®Mowilith-Pulver DS, (Hoechst AG, DE) genannt.

Als copolymerer Polyvinylacetat-Dispersionspulver seien ®Mowilith-Pulver DM 117 P und ®Mowilith-Pulver DM 200 P genannt.

Neben den zuvor beschriebenen "normalen Polyvinylalkoholen" sind auch copolymerer Typen sowie hydrolysierte Pfropf-Produkte mit Vorteil einzusetzen. Derartige Copolymerer enthalten die wiederkehrende Struktureinheit der For-mel I und weitere wiederkehrende Struktureinheiten, die sich von mit Vinylacetat copolymerisierbaren Monomeren ableiten und die in dem Copolymer keinen nachteiligen Einfluß im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit und biologische Abbaubarkeit entfalten.

Geeignete Comonomere sind z.B.  $\alpha$ -Olefine, wie Ethylen, Vinylaurat, Vinylacetat, Versaticsäurevinylester und/oder (Meth-)Acrylsäurederivate, wie (Meth-)Acrylsäureester.

Die Comonomeren können als Einzelstoffe eingesetzt werden, so daß Copolymerer erhalten werden, die zwei verschie-dene wiederkehrende Struktureinheiten enthalten, bevorzugt die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I und die sich von dem Monomeren Ethylen ableitende Struktureinheit.

Die Comonomeren können auch als Mischung eingesetzt werden, so daß Copolymerer erhalten werden, die min-destens drei verschiedene wiederkehrende Struktureinheiten, von denen eine die der Formel I ist, enthalten.

Eine geeignete Gruppe von erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen stellen Terpolymere auf Basis von Po-lyvinylalkohol dar.

Derartige Terpolymere enthalten neben der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I, insbesondere Strukturein-heiten, die sich von den Monomeren Ethylen und (Meth-)Acrylsäurederivate ableiten.

Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft der erfindungsgemäß verwendeten Polymere der Formel I, insbesondere der Formeln II und III, besteht, neben der erwähnten Wasserlöslichkeit, in ihrer biologischen Abbaubarkeit (Zahn-Wellen-Test, siehe Melliand-Textilberichte 59, 487, 582, 659 (1978) und 65, 269, 340 (1984)).

Die vorstehend beschriebenen Polymere der Formel I, insbesondere der Formeln II und III, finden Verwendung als Waschmittelzusatz zur Verhinderung des Wiederaufziehens von abgelösten Farbstoffen und Farbstoffprodukten.

Gegenstand der Erfindung sind auch tensidhaltige Waschmittel, die diese Polymere in Form eines Pulvers, eines Granulats oder in gelöster Form enthalten, wobei die Waschmittel frei sind von metallhaltigen Katalysatoren aus der Gruppe der Metallporphine, Metallporphyrine, Metallphthalocyanine, sowie deren wasserlöslichen oder in Wasser dis-persierbaren Derivate, von hydrophoben Polymerteilchen und von Copolymeren aus Itaconsäure oder Methyl- oder Ethylsubstituierter Itaconsäure und Vinylalkohol oder Vinylester.

Die Waschmittel können sowohl industrielle Waschmittel als auch Haushaltswaschmittel sein. Hierzu zählen ins-besondere pulverförmige und flüssige Vollwaschmittel, pulverförmige und flüssige Feinwaschmittel, Maschinenge-schirrspülmittelbooster, wie Fleckensalze und -pasten sowie Wäschenachbehandlungsmittel (Formspüler und Weich-spüler).

Die wesentlichste Komponente der Waschmittel sind die waschaktiven Tenside, welche vornehmlich

(a) anionische, nicht-ionogene und/oder zwitterionische waschaktive Tenside sind.

Die anionischen waschaktiven Tenside sind vornehmlich Sulfonate, wie Alkylarylsulfonate, z.B. Dodecylbenzol-sulfonat, Alkylsulfonate und Alkenylsulfonate, und Sulfate, z.B. Alkylsulfate, Sulfate ethoxylierter Amide, Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren oder noch Seiten von natürlichen, gegebenenfalls modifizierten oder synthetischen Fettsäuren, wobei die anionaktiven Tenside vorteilhaft in Salzform vorliegen, z.B. als Alkalimetallsalz (Natrium, Kalium), als Ammoniumsalz oder als Salz organischer Basen, insbesondere Monoethanolamin-, Diethanolamin- oder Trietha-

nolaminsalze. Weiterhin zählen zu den anionischen Tensiden Sulfosuccinate, Alkylethersulfate, Alkylethercarboxylate und Fettsäurekondensationsprodukte, wie sie üblicherweise in Wasch- und Reinigungsformulierungen Verwendung finden.

Als nicht-ionogene waschaktive Tenside kommen vornehmlich Polyethylenglykolether höherer Alkohole oder Alkylphenole, Polyethylenglykolester von Fettsäuren und Polyorythylierungsprodukte von Fettsäureamiden in Betracht. Die Fettreste bzw. Alkyl- und Alkylenreste in den obengenannten Tensiden bzw. Alkoholen oder Fettsäuren enthalten beispielsweise 8 - 20 Kohlenstoffatome; Aryl steht vornehmlich für Phenyl; die Polyethylenglykolketten können beispielsweise 3 - 80 Ethylenoxygruppen enthalten und gegebenenfalls aus Propylenoxyeinheiten bestehen. Typische nicht-ionogene Tenside sind Alkylpolyethoxilate, Alkylpolyglycoside, Glucamide, Alkylamin-N-oxide, Alkylphosphinoxide und Kondensationsprodukte aus Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid.

Bevorzugt als (a) unter den anionischen Tensiden sind die Alkylbenzolsulfonate, die Alkansulfonate, die Alkylsulfonate und die Seifen und unter den nicht-ionogenen Tensiden die Alkylpolyglykolether.

Beispiele zwitterionischer Tenside sind Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulphoniumverbindungen, wie sie aus US-A-3 925 262 und US-A-3 929 678 bekannt sind.

Je nach Einsatzgebiet und Verwendungszweck der Waschmittel können diese beispielsweise allein aus den Komponenten (a), wie oben beschrieben, bestehen (z.B. für industrielle Zwecke) oder noch einen oder mehrere weitere Zusätze enthalten (z.B. auch für industrielle Zwecke oder insbesondere für Haushaltswaschmittel), wobei im wesentlichen die folgenden Zusätze genannt werden können:

(b) Sequestriermittel

(c) Enzyme

(d) Bleichmittel - gegebenenfalls zusammen mit üblichen Bleichzusätzen, insbesondere (d<sub>1</sub>) Aktivatoren und/oder (d<sub>2</sub>) Stabilisatoren

(e) Waschalkalien

(f) Schmutzträger.

Als Sequestriermittel (b) können übliche komplexbildende Substanzen genannt werden, beispielsweise Aminopolyacetate (insbesondere Nitritotriacetat oder Ethylendiamintetraacetat, Aminopolymethylenphosphate, Natriumtriphosphat, Natriumtripolyphosphate, Natriumaluminiumsilikate, Natriumsilikat, Magnesiumsilikat, Zeolith A, Polyacrylate (z. B. Ammoniumpolyacrylate), Poly- $\alpha$ -hydroryacrylate und Salze von Hydroxycarbonsäuren (z.B. Natriumcitrat, Natriumtartrat und Natriumgluconat).

Als Enzyme (c) können beispielsweise die üblichen Proteasen, Lipasen und Amylasen erwähnt werden.

Als Bleichmittel (d) können übliche Peroxyverbindungen genannt werden, beispielsweise Perborate, Percarbonate, Perphosphate oder Peroxide, insbesondere als Alkalimetallsalze oder, besonders in Flüssigformulierungen, auch Wasserstoffperoxid. Als Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen können beispielsweise die obengenannten Sequestriermittel in Frage kommen, und als gegebenenfalls vorhandene Aktivatoren können übliche Carbonsäuren oder Amidoderivate erwähnt werden.

Als Waschalkalien (e) können übliche Basen verwendet werden, beispielsweise Ammonium- oder Alkalimetallsilikate, -phosphate, -carbonate oder -hydroxide; die obigen jeweiligen alkalischen Peroxyverbindungen können gegebenenfalls auch als Waschalkalien wirken.

Als gegebenenfalls vorhandene Schmutzträger (f) kommen übliche Substanzen in Betracht, insbesondere Benzotriazole, Ethylenthioharnstoff, Celluloseether (z.B. Carboxymethylcellulose) oder Polyvinylpyrrolidone.

Gegebenenfalls können die Waschmittel noch weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Entschäumer (oder Schaumstabilisatoren), Duftstoffe, Desinfektionsmittel, Puffersalze, Aktivchlor freisetzende Verbindungen, Korrosionsschutzmittel, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Ausrüstungs- oder Trägerstoffe, Konservierungsmittel und sonstige Elektrolyten (beispielsweise Natriumsulfat).

Die mengenmäßigen Zusammensetzungen der Waschmittel können je nach Hersteller und Zweckbestimmung weit schwanken.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylalkohole können einzeln in die Waschflotten gegeben werden oder können gewünschtenfalls in die Waschmittel eingearbeitet werden.

Das Waschen erfolgt vornehmlich unter schwach-sauren bis deutlich basischen Bedingungen, vorteilhaft bei pH-Werten im Bereich von 6 - 12, vorzugsweise 7 - 10. Die erfindungsgemäßen Zusätze werden vorteilhaft in Konzentrationen von 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 4 g/l wässrige Waschflotte eingesetzt. Der Gehalt dieser Verbindungen in der Waschmittelformulierung liegt vorteilhaft im Bereich von 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 - 6 Gew.-%. In stark alkalischem Bereich eignen sich bei Zusatz von Polyvinylalkoholen als Farbübertragungsinhibitoren Produkte mit relativ hohem Acetylgehalt wegen ihres besseren Lösungsverhaltens ("Verseifungsgrad" < 88 Mol.-%).

Das Waschen kann unter üblichen Bedingungen erfolgen und wie in den jeweiligen Waschprogrammen von handelsüblichen Waschmaschinen vorgesehen, zweckmäßig in einem Gesamtwaschverfahren, in welchem alle Bestand-

teile in der Flotte vorhanden sind und vorzugsweise zugegeben werden. Die Waschtemperatur kann ebenfalls in üblichen Bereichen schwanken, z.B. im Bereich von 15 - 95°C, wobei die für Buntwäsche und heute allgemein üblichen Temperaturen im Bereich von 30 - 60°C hier bevorzugt sind.

Es können beliebige Materialien gewaschen werden, so wie sie in Industrie und Haushalt für die jeweiligen Waschvorgänge vorgesehen sind, z.B. lose Fasern, Filamente, Fäden, Spulen, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe, offene Bahnen, Schlauchware, Samt, Filz, Tuftingware, Teppiche, strukturierte, poröse stoffähnliche Kunststoffmaterialien (wie sie für Haushalt und Bekleidung Verwendung finden) und insbesondere Halbfertig- und Fertigware. Die Substrate können aus beliebigen, üblichen Materialien bestehen, z.B. natürlicher oder regenerierter Cellulose (z.B. Baumwolle, Leinen, Hanf, Viskose), natürlichen Polyamiden (z.B. Wolle, Seide) oder synthetischen Materialien (z.B. Polyamiden, Polyester, Polyacrylnitrilen, Polypropylen oder Polyurethanen) und deren Gemischen. Besonders hervorzuheben sind daraus die cellulosehaltigen Substrate und vor allem buntes Waschgut, das gefärbte Cellulosesubstrate enthält.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusätze sind mit dem üblichen Waschmittel, z.B. wie oben aufgezählt, hinreichend verträglich und beeinträchtigen praktisch nicht deren Waschwirkung, sondern können sie sogar unterstützen. Sie verhindern überraschend gut ein Wiederaufziehen von abgebluteten Farbstoffen und Farbstoffabbauprodukten auf das gewaschene, insbesondere auf das mitgewaschene Material und lassen sich analog wie die sonstigen Waschlottenkomponenten aus dem gewaschenen Material herauspülen. Sie greifen das Waschgut nicht an. Sie zeichnen sich gegenüber den bekannten polymeren Farbübertragungsinhibitoren durch eine zumeist überlegene Leistung aus und besitzen darüber hinaus eine gute biologische Abbaubarkeit. Aufgrund der Wasserlöslichkeit, insbesondere bei teilverseiften Polyvinylalkoholen, ist eine problemlose Einarbeitung in flüssige Wasch- und Reinigungsformulierungen gegeben.

Beispiele

Untersuchte Farbübertragungsinhibitoren				
Verbindung	Viskosität <sup>1)</sup> (mPa·s)	Hydrolysegrad (Mol-%)	$\bar{M}_w$ g/Mol	Restacetylgehalt (Gew.-%)
Mowiol 10-74	10 ± 1,5	73,4 ± 1,8	20 000	20,8
Mowiol 15-79	15 ± 2,0	81,5 ± 2,2	100 000	15,4
Mowiol 18-95				
Mowiol 40-88	40 ± 2,0	87,7 ± 1,1	31 000	10,8

<sup>1)</sup> einer 4 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei 20°C (DIN 53 015)

<sup>2)</sup> DIN 53 401

Waschversuche im Becherglas:

Unter Rühren wurden bei 40°C in einem Becherglas 1.000 ml Wasser (15.6°dH) vorgelegt und 2,5 g WMP-Waschmittel (Wäschereiforschung Krefeld), anschließend Farbübertragungsinhibitor hinzugegeben. Nach ca. 5 min wurden 2,5 g Baumwollgewebe, eingefärbt mit @Diamin-Braun BR (Direct brown 235), 2,5 g weißes Baumwollgewebe und 2,5 g weißes Frotteegewebe hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde das ursprünglich weiße Baumwollgewebe der Waschlauge entnommen, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Der Weißgrad wurde anschließend mit einem Elrepho Weißgrad-Meßgerät bei 460 nm bestimmt. Der Weißgrad des Baumwollgewebes vor dem Waschprozeß betrug 85 %.

Verbindung	Einsatzkonzentration	Remission nach der Wäsche
@Mowiol 10-74	0,060 g/l	53 %
@Mowiol 18-95	0,060 g/l	52 %
@Mowiol 40-88	0,050 g/l	52 %
@Mowiol 15-79	0,060 g/l	51 %
Vergleich (PVP)	0,060 g/l	50 %
ohne Zusatz	---	46 %

Waschversuche im Launder-o-meter:

Die Waschversuche wurden in einem Launder-o-meter bei 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 40 Minuten. Die Waschmittelkonzentration 4 g/l WMP-Testwaschmittel (Wäschereiforschung Krefeld). Die Wasserhärte betrug 16°dH.

In 400 ml Waschlauge wurden 1,25 g Baumwollgewebe, eingefärbt mit @Diamin Braun BR (Hoechst AG, DE) zusammen mit 5 g weißem Baumwollgewebe gewaschen.

Jeweils 1,3 Gew.-%, bezogen auf das Testwaschmittel, der erfindungsgemäß verwendeten Verbindung wurden der Waschlauge zugesetzt und der Weißgrad des weißen Gewebes nach dem Waschprozeß durch Remissionsmessung bestimmt. Als Vergleichsubstanz wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingesetzt.

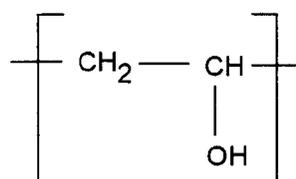
Verbindung	Remission des weißen Gewebes nach der Wäsche
@Mowiol 40-88	58,0 %
@Mowiol 10-74	57,6 %
@Mowiol 18-95	57,4 %
@Mowiol LP-GE 5-97	57,1 %
Vergleich	
PVP	56,1 %
ohne Zusatz	55,2 %

Verbindung	Remission des weißen Gewebes nach der Wäsche
@Mowilith-Pulver DS	59,9 %
@Mowilith-Pulver DM 117 P	59,4 %
@Mowilith-Pulver DM 200 P	57,8 %
@Mowilith-Pulver D	56,8 %
Vergleich	
PVP	56,3 %
ohne Zusatz	55,0 %

Das Ergebnis macht deutlich, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen die Farbübertragung des braunen Farbstoffes vom eingefärbten auf das weiße Gewebe signifikant unterbinden. Bei vergleichbaren Anwendungskonzentrationen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen dem bisherigen Standard Polyvinylpyrrolidon (PVP) an Wirksamkeit vergleichbar, in vielen Fällen sogar überlegen.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren, enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I



I

und gegebenenfalls weitere wiederkehrende Struktureinheiten, die sich von mit Vinylacetat copolymerisierbaren Monomeren ableiten, als Waschmittelzusatz zur Verhinderung des Wiederaufziehens von abgelösten Farbstoffen und Farbstoffprodukten, wobei die gleichzeitige Verwendung von metallhaltigen Katalysatoren aus der Gruppe der Metallporphine, Metallporphyrine, Metallphthalocyanine, sowie deren wasserlöslichen oder in Wasser dispergier-

baren Derivate, ausgeschlossen ist.

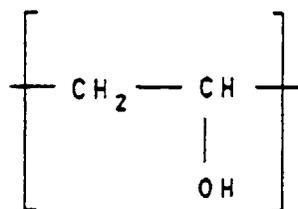
- 5
2. Verwendung eines Mischpolymers aus Vinylalkohol und Vinylacetat, wobei der Vinylalkoholgehalt soweit überwiegt, daß das Gesamtmolekül wasserlöslich ist, als Waschmittelzusatz zur Verhinderung des Wiederaufziehens von abgelösten Farbstoffen und Farbstoffprodukten.
- 10
3. Verwendung eines Mischpolymers nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Restacetylgehalt kleiner als 50 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 30 Gew.-% ist.
- 15
4. Verwendung eines Mischpolymers nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Restacetylgehalt kleiner als 5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 2 Gew.-% ist.
5. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I und weitere wiederkehrende Struktureinheiten enthalten, die sich von  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt Ethylen, Vinylaurat, Vinylacetat, Versaticsäurevinyleste und/oder (Meth-)Acrylsäurederivaten, ableiten.
- 20
6. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen als wäßrige Lösung eingesetzt werden.
7. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, die Verbindungen als Dispersionspulver eingesetzt werden, wobei der Polyvinylalkohol als Schutzkolloid wirkt.
- 25
8. Verwendung gemäß Anspruch 1 als Zusatz für Textilwaschmittel, Waschmittelbooster und/oder Wäschenachbehandlungsmittel.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8 als Zusatz zu industriellen Waschmitteln oder Haushaltswaschmitteln.
- 30
10. Tensidhaltige Waschmittel enthaltend Polymere nach Anspruch 1 in Form eines Pulvers, eines Granulats oder in gelöster Form, wobei die Waschmittel frei sind von metallhaltigen Katalysatoren aus der Gruppe der Metallporphine, Metallporphyrine, Metallphthalocyanine, sowie deren wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Derivaten, von hydrophoben Polymerteilchen und von Copolymeren aus Itaconsäure oder Methyl- oder Ethylsubstituierter Itaconsäure und Vinylalkohol oder Vinylester.
- 35
11. Tensidhaltige Waschmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Textilwaschmittel, Waschmittelbooster oder Wäschenachbehandlungsmittel handelt.
- 40
12. Tensidhaltige Waschmittel nach Anspruch 10 enthaltend anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside.
13. Tensidhaltige Waschmittel gemäß Anspruch 10, enthaltend Sequestrieremittel, optische Aufheller, Enzyme, Bleichmittel und gegebenenfalls Stabilisatoren und Aktivatoren und/oder Waschalkalien.

45 **Claims**

1. The use of a polymer comprising the structural repeating unit of the formula I

50

55



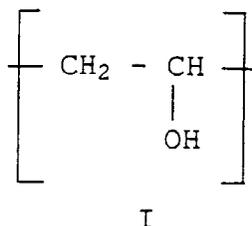
## I

and if appropriate other structural repeating units which are derived from monomers which can be copolymerized with vinyl acetate as a detergent additive for preventing the redeposition of detached dyes and dye products, the simultaneous use of metal-containing catalysts from the group consisting of metal porphins, metal porphyrins, metal phthalocyanines, and water-soluble or water-dispersible derivatives thereof, being excluded.

2. The use of a copolymer of vinyl alcohol and vinyl acetate, the vinyl alcohol content predominating to such an extent that the overall molecule is water-soluble, as a detergent additive for preventing the redeposition of detached dyes and dye products.
3. The use of a copolymer as claimed in claim 2, wherein the residual acetyl content is less than 50% by weight, preferably less than 30% by weight.
4. The use of a copolymer as claimed in claim 3, wherein the residual acetyl content is less than 5% by weight, preferably less than 2% by weight.
5. The use of a compound as claimed in claim 1, wherein the compound contains the structural repeating unit of the formula I and other structural repeating units which are derived from an  $\alpha$ -olefin, preferably ethylene, vinyl laurate, vinyl acetate, Versatic acid vinyl ester and/or a (meth)acrylic acid derivative.
6. The use of a compound as claimed in claim 1, wherein the compound is employed as an aqueous solution.
7. The use of a compound as claimed in claim 1, wherein the compound is employed as a dispersible powder, the polyvinyl alcohol acting as a protective colloid.
8. The use as claimed in claim 1 as an additive for a textile detergent, detergent booster and/or laundry after-treatment composition.
9. The use as claimed in claim 8 as an additive to an industrial detergent or household detergent.
10. A surfactant-containing detergent comprising a polymer as claimed in claim I in the form of a powder, of granules or in dissolved form, the detergent being free from metal-containing catalysts from the group consisting of metal porphins, metal porphyrins, metal phthalocyanines, and water-soluble or water-dispersible derivatives thereof, from hydrophobic polymer particles and from copolymers of itaconic acid or methyl- or ethyl-substituted itaconic acid and vinyl alcohol or vinyl esters.
11. A surfactant-containing detergent as claimed in claim 10 which is a textile detergent, detergent booster or laundry after-treatment composition.
12. A surfactant-containing detergent as claimed in claim 10 comprising anionic, nonionic and/or zwitterionic surfactants.
13. A surfactant-containing detergent as claimed in claim 10 comprising sequesterants, optical brighteners, enzymes, bleaches and, if desired, stabilizers and activators and/or washing alkalis.

## Revendications

1. Utilisation de polymères, contenant le motif de structure de répétition de formule I



et éventuellement d'autres motifs de structure de répétition qui dérivent de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle, comme additif pour détergent pour empêcher la réabsorption de colorants et de produits de matières colorantes décollés, de laquelle est exclue l'utilisation conjointe de catalyseurs contenant des métaux choisis parmi les porphines de métaux, les porphyrines de métaux, les phtalocyanines de métaux, ainsi que leurs dérivés hydrosolubles ou dispersibles dans l'eau.

2. Utilisation d'un copolymère constitué d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle, dans laquelle la teneur en alcool vinylique est tellement prépondérante que l'ensemble de la molécule est hydrosoluble, comme additif de détergent pour empêcher la réabsorption de matières colorantes et de produits de matières colorantes décollés.
3. Utilisation d'un copolymère selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur résiduelle en acétyle est inférieure à 50% en poids, de préférence inférieure à 30% en poids.
4. Utilisation d'un copolymère selon la revendication 3, caractérisée en ce que la teneur résiduelle en acétyle est inférieure à 5% en poids, de préférence inférieure à 2% en poids.
5. Utilisation de composés selon la revendication 1, caractérisée en ce que, les composés contiennent le motif de structure de répétition de formule I et d'autres motifs de structure de répétition, qui dérivent d' $\alpha$ -oléfines, de préférence d'éthylène, de laurate de vinyle, d'acétate de vinyle, d'esters vinyliques de l'acide versatique et/ou de dérivés de l'acide (méth)acrylique.
6. Utilisation de composés selon la revendication 1, caractérisée en ce que les composés sont utilisés sous la forme de solution aqueuse.
7. Utilisation de composés selon la revendication 1, caractérisée en ce que les composés sont utilisés sous la forme de poudre de dispersion, dans laquelle l'alcool polyvinylique agit comme colloïde protecteur.
8. Utilisation selon la revendication 1 comme additif pour des lessives textiles, de renforçateurs de détergent et/ou des agents de retraitement du linge.
9. Utilisation selon la revendication 8 comme additif pour des détergents industriels ou ménagers.
10. Détergents contenant des tensioactifs renfermant des polymères selon la revendication 1 sous la forme d'une poudre, de granulés ou sous forme dissoute, les détergents étant exempts de catalyseurs contenant des métaux choisis parmi les porphines de métaux, les porphyrines de métaux, les phtalocyanines de métaux, ainsi que leurs dérivés hydrosolubles ou dispersibles dans l'eau, de particules de polymère hydrophobes et de copolymères de l'acide itaconique ou de l'acide itaconique substitué par des groupes méthyle ou éthyle et d'alcool vinylique ou d'ester de vinyle.
11. Détergents contenant des tensioactifs selon la revendication 10, caractérisés en ce qu'il s'agit de détergents pour textiles, de renforçateurs de détergents ou d'agents de retraitement du linge.
12. Détergents contenant des tensioactifs selon la revendication 10, renfermant des dérivés tensioactifs anioniques, non ioniques et/ou zwitterioniques.

**EP 0 584 736 B1**

13. Détergents contenant des tensioactifs selon la revendication 10, renfermant des agents séquestrants, des azurants optiques, des enzymes, des agents de blanchiment et éventuellement des stabilisants et des activateurs et/ou des détergents alcalins.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55