



(11)

EP 2 992 075 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.10.2018 Patentblatt 2018/44

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) D06L 4/12 (2017.01)

(21) Anmeldenummer: **14718618.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/058131

(22) Anmeldetag: **22.04.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/177423 (06.11.2014 Gazette 2014/45)

(54) **KAMMPOLYMERE ALS WASCHKRAFTVERSTÄRKER FÜR WASCHMITTEL**

COMB POLYMERS AS DETERGENCY BOOSTERS IN DETERGENT COMPOSITIONS

POLYMÈRES EN PEIGNE COMME RENFORÇATEURS DE DÉTERGENCE POUR DES LESSIVES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **29.04.2013 DE 102013207778**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.2016 Patentblatt 2016/10

(73) Patentinhaber: **CHT R. BEITLICH GmbH**
72072 Tübingen (DE)

(72) Erfinder:
• **HORRER, Bernd**
72124 Pliezhausen (DE)
• **WITZEL-WILHELM, Heike**
72555 Metzingen (DE)
• **FISCHER-STURM, Andrea**
72116 Mössingen (DE)
• **HEES, Michael**
72469 Meßstetten (DE)

(74) Vertreter: **dompatent von Kreisler Selting Werner-Partnerschaft von Patent- und Rechtsanwälten mbB**
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 065 403 DE-A1- 10 225 794
US-A- 5 064 563 US-A1- 2005 113 541

- **DATABASE WPI Week 199138 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-278446 XP002725921, & JP H03 185184 A (NIKKA CHEM IND CO LTD) 13. August 1991 (1991-08-13)**
- **DATABASE WPI Week 200555 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-536117 XP002725922, & JP 2005 187742 A (KAO CORP) 14. Juli 2005 (2005-07-14)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 992 075 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Kammpolymeren in der textilen Vorbehandlung insbesondere bei der Textilveredelung und entsprechende Mittel. Die erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere sind

erhältlich durch A) eine radikalische Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren einer Gruppe A1) monoethylenisch ungesättigter Säuren und deren Salzen und einer Gruppe A2) monoethylenisch ungesättigter Polyether.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel enthalten als unverzichtbare Inhaltsstoffe Tenside für den Wasch- und Reinigungsprozess. Die Tenside als Hauptkomponente beeinflussen in erster Linie das Resultat des Waschprozesses und stellen auch den größten Kostenblock der Inhaltsstoffe dar. Um die Waschleistung zu unterstützen, werden heute bereits eine Vielzahl an Waschhilfsstoffen, wie Buildersubstanzen zur Maskierung der Wasserhärte, Vergrauungs- und Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Waschkraft der Tenside verstärken. Solche Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder Waschkraftverstärker bezeichnet. Derartige Substanzen weisen in der Regel selbst keine ausgeprägten tensidischen Eigenschaften auf.

[0003] Beim 53. SEPAWA-Kongress 2006 wurde im Vortrag von Dr. Marie-Elise Chateau die waschkraftverstärkende Wirkung von hydrophoben Polymeren aus Acrylsäure und Styrol vorgestellt. Auch der Vortrag von Prof. Dr. B. Lindman ging auf die Wechselwirkungen von hydrophob modifizierten Polymeren mit Tensiden zur verbesserten Fettentfernung ein (Conference Proceedings 53rd SEPAWA Congress with European Detergents Conference).

[0004] Aus der WO 2006/131197 A1 sind hydrophobe Polymere bestehend aus Styrol, Methacrylsäure, Hydroxyethylmethacrylat und Methylmethacrylat bekannt, die eine sehr gute schmutzablösende Wirkung gerade an baumwollhaltigen Textilien zeigen.

[0005] Die EP 2 065 403 A1 offenbart die Herstellung von Polymeren über Veresterung von Polyacrylsäuren mit Endgruppenverschlossenen Polyolen oder Aminen. Allgemein wird eine mögliche Anwendung als Builder-Komponente zur Härtemaskierung in flüssigen Haushaltswaschmitteln genannt.

[0006] Der Einsatz von Polyether-Hydroxycarboxylat-Copolymerisaten aus Maleinsäure und Itaconsäure ist aus der EP 1 020 485 B1 bekannt. Die Steigerung der Reinigungseffizienz wird durch Inaktivierung von Härteionen erreicht.

[0007] Die Verbesserung der Primärwaschkraft durch Polymere ausgewählt aus N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon und weiteren stickstoffhaltigen Monomeren ist aus der DE 10 2011 112 777 A1 bekannt. Es wurde gefunden, dass bestimmte Polymere, welche die Oberflächenspannung von Aniontensid-Lösungen erhöhen, die Primärwaschwirkung verbessern.

[0008] Eine Verbesserung der Primärwaschkraft wird auch in der DE 10 2011 112 778 A1 offenbart. Die Veröffentlichung beschreibt Polymere, welche sich von N, N-Dimethylacrylamid ableiten zur Steigerung der Primärwaschkraft, insbesondere gegenüber öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen.

[0009] Die Verwendung von Kammpolymeren in Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis Polycarbonsäure, als Polymerhauptkette mit Polyesterseitenketten ist aus der WO 2010/127809 A1 bekannt. Die hier beschriebenen Kammpolymere zeichnen sich durch eine gute "Soil-Release"-Wirkung aus.

[0010] Die schmutzablösende Wirkung von Block-Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und Alkylperoxid, Alkylenglycolen und cyclischen Ethern ist aus der WO 2003/054044 A1 bekannt.

[0011] Im Übersichtsartikel "Polycarboxylates - Essential and Multifunctional" von Herrn R. Ettl, et al. erschienen in Tenside, Surfactants, Detergents 46 (2009) werden hydrophil modifizierte Kammpolymere mit Polyethylen-Seitenketten für die Anwendung in Pigmentsystemen als so genannte "Superplasticizer" bezeichnet.

[0012] Aus JPH03185184 sowie JP 2005 187 742 sind Waschmittel für die textile Vorbehandlung wie Entschlichten, Abkochen, Bleichen und Seifen offenbart, die Methoxy-PEG-Methacrylat / (Meth)Acrylsäure Copolymere enthalten.

[0013] US 5,064,563 beschreibt die Herstellung von Salzen von Maleinsäure-Copolymeren mittels radikalischer Polymerisation unter Einsatz von Wasserstoffperoxid als Katalysator. Das erhaltene Salz ist biologisch abbaubar und lässt sich als Builder-Substanz in Waschmitteln einsetzen.

[0014] US 2005/0113541 offenbart Polymere als Builder-Substanz in Waschmitteln, die Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure PEG Ester und Polyaminpolyether enthalten.

[0015] Aus DE 10 225 794 sind sulfonsäurehaltige Copolymere bekannt, die aus mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, mindestens einem sulfonsäuregruppenhaltigen Monomer und mindestens einem nichtionischen Monomer gebildet sind und als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden sollen.

[0016] Die Mehrzahl der aus diesem umfangreichen Stand der Technik bekannten Polymere weist den Nachteil auf, dass sie bei Anwendung in der textilen Vorbehandlung zum Waschen und Bleichen von textilen Rohwaren aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen hiervon, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Für einen nachgeschalteten Färbeprozess der gewaschenen oder gebleichten Ware ist eine optimale Wasch- und Reinigungsleistung essentiell. Nur durch eine optimal vorbehandelte Ware ist es möglich, eine gleichmäßige "egale" Färbung zu erzielen.

[0017] Die Prozessbedingungen in der textilen Vorbehandlung von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen hiervon unterscheiden sich grundlegend von den Bedingungen der Haushaltswäsche. So werden Textilveredelungsprozesse im stark sauren Bereich, wie die "Saure Entmineralisierung" bei einem pH-Wert von ca. 2, bis zu stark alkalischen Prozessen, wie "Alkalisches Abkochen", "Kaltbleiche" und "Pad-Steam-Bleiche" bei pH-Werten von 13 bis 14 durchgeführt. Auch die Behandlungstemperaturen in der textilen Vorbehandlung unterscheiden sich deutlich von denen Temperaturen, welche bei der Haushaltswäsche üblich sind. So wird die Mehrzahl der Veredelungsprozesse bei ca. 95 bis 100 °C durchgeführt. In manchen Ländern werden auch Hochtemperaturbleichen bei 110 °C favorisiert.

[0018] Neben den Prozessbedingungen unterscheiden sich auch die Schmutzarten fundamental von den Schmutzarten bei der Haushaltswäsche. In der textilen Vorbehandlung müssen die natürlichen Begleitsubstanzen wie Fette, Wachse und die für die Herstellung der synthetischen Fasern oder textilen Flächengebilden verwendete Präparationen, wie Stricköle und Schlichten, entfernt werden.

[0019] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die oben beschriebenen Nachteile in Bezug auf unzureichende Wirksamkeit für die textile Vorbehandlung von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen daraus zu überwinden. Es sollen Polymere bereitgestellt werden, welche Tenside wirksam unterstützen und dadurch eine reduzierte Einsatzmenge an Tensiden für eine optimale Wasch- und Reinigungsleistung ermöglichen.

[0020] Für die alkalische Bleiche mit Wasserstoffperoxid von Rohbaumwolle als Maschen- oder Webware ist es notwendig, die enthaltenen natürlichen Fette und Wachse der Baumwolle, sowie die zur Herstellung verwendeten Präparationen (z.B. Stricköle, Paraffine) wirksam zu entfernen. Zusätzlich sollen die während der Bleiche aus den natürlichen Triglyceriden, gebildeten Kalkseifen effektiv am Wiederaufziehen gehindert werden. Die alkalischen Bleichprozesse werden je nach Verfahren bei pH-Werten zwischen 10 bis 14 und Temperaturen zwischen 80 bis 130 °C durchgeführt. Die Reinigungsleistung wird nach dem Bleichprozess über eine gute und gleichmäßige Hydrophilie (Saugfähigkeit) der Baumwolle geprüft. Der Erfindung liegt daher insbesondere die Aufgabe zugrunde, Polymere mit unter diesen Bedingungen ausgezeichnete waschkraftverstärkende Wirkung bereitzustellen.

[0021] Eine weitere Aufgabe besteht darin, für die Wäsche von elasthanhaltigen Materialien (Maschen- oder Webware) ein Polymer bereitzustellen, welches das zur Herstellung verwendete Silikonöl wirksam entfernt und stabil in der Waschlösung emulgiert.

[0022] Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit hydrophilen Kammpolymeren, die bisher als Betonverflüssiger, sogenannten "Superplasticizer", eingesetzt wurden, die Wirkung von Tensiden für die textile Vorbehandlung signifikant gesteigert werden kann. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verstärken die Reinigungsleistung der eingesetzten Tenside in Bezug auf Erhöhung der Schmutzablösung (Primärwaschwirkung) und Reduzierung des Wiederaufziehens des abgelösten Schmutzes (Sekundärwaschwirkung) durch Stabilisierung des Schmutzes in der Waschlösung.

[0023] Gegenstand der Erfindung in einer ersten Ausführungsform ist daher die Verwendung von Kammpolymeren, erhältlich durch

- A) eine radikalische Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren einer Gruppe A1) monoethylenisch ungesättigter Säuren oder deren Salzen und einer Gruppe A2) monoethylenisch ungesättigter Polyether in der textilen Vorbehandlung.

[0024] Die erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere enthalten somit in der ersten Ausführungsform die Komponenten A1 + A2.

[0025] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere über radikalische Polymerisation ist dem Fachmann bekannt und kann in Anlehnung an die EP 0 537 870 A1 durchgeführt werden.

[0026] Beispiele für die Monomere der Gruppe A1, der monoethylenisch ungesättigte Säuren und deren Salze umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure. Die Monomere der Gruppe A1 können einzelnen oder als Mischung verschiedener Monomere in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere mit einer Menge 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Polymer eingesetzt werden. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure und besonders bevorzugt wird Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0027] Beispiele für die Monomere der Gruppe A2, der monoethylenisch ungesättigte Polyether umfassen Polyethylenglycolmonoallylether, Polypropylenglycolmonoallylether und Polyethylen-Polypropylenmonoallylether; diese sind beispielsweise von der Firma Clariant unter der Produktreihe Polyglykol® A und von der Firma BASF unter der Produktreihe Pluriol® A ... R kommerziell erhältlich. Weitere Beispiele umfassen Polyethylenglycolmonovinylether (Produktreihe der Firma Clariant: Polyglykol® R), Isoprenylethoxilate (Produktreihe der Firma BASF: Pluriol® A ... I) und Vinyloxybutylethoxilate (Produktreihe der Firma BASF: Pluriol® A ... V).

[0028] Die Monomere der Gruppe A2 können einzelnen oder als Mischung verschiedener Monomere in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Polymer, insbesondere in einer Menge 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Polymer eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyalkylglycolmonoallylether, besonders bevorzugt wird Polyethylenglycolmo-

noallylether und Polyethylen-Polypropylenmonoallylether.

[0029] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Wasch-, Abkoch-, Enzym-, Entschlichtungs-, Entmineralisierungs- oder Bleichprozess in einem kontinuierlicher oder diskontinuierlichen Produktionsverfahren derart erfolgen, dass man das Kammpolymer einer waschmittelhaltigen Flotte separat zusetzt, oder das Kammpolymer als Bestandteil des Waschmittels in die Flotte einbringt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel für die textile Vorbehandlung von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen daraus, das 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, eines entsprechenden Kammpolymers enthält.

[0030] Waschmittel, die das erfindungsgemäß eingesetzte Kammpolymer enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, welche nicht in unerwünschter Weise mit diesem wechselwirken.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Waschmittel Tenside, wie Fettalkoholalkoxilate, Fettsäurealkoxilate, Fettalkylpolyglycoside, Fettaminalkoxilate und/oder Fettsäureamide aus dem Bereich der nichtionogenen Tenside. Aus dem Bereich der anionischen Tenside können Alkylcarboxilate, Alkylethercarboxilate, Alkansulfate, Alkanethersulfate, Alkansulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Tauride und/oder Sarkoside verwendet werden.

[0032] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Bestandteile, wie

- Enzyme, beispielsweise Amylasen, Cellulasen, Lipasen, Pektinasen, Laccasen und Proteasen
- Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren
- Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Polyphosphonsäuren, Aminophosphonsäuren, Phosphonopolycarbonsäuren, Aminopolycarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren
- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol oder Polyvinylpyridin-N-oxid
- Entlüftungs- und/oder Schaumdämpfungsmittel, beispielsweise Organopolysiloxane
- Anorganische Magnesium-Salze, beispielsweise Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxid
- Anorganische Builder-Substanzen, beispielsweise Wasserglas, Schichtsilikate oder Zeolithe
- Lösungsmittel und/oder Lösungsvermittler, beispielsweise Dipropylenglykolmonomethylether, Butyldiglycol, Butyltriglycol und/oder weitere niedere Glycole und abgeleitete Ether daraus.
- Optische Aufheller, beispielsweise Stilbenderivate enthalten.

[0033] Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der beanspruchten Kammpolymere

Ausführungsbeispiele:

1. Herstellung Kammpolymere:

Synthesebeispiel 1 (Radikalische Polymerisation):

[0034] In einem 2-Liter-Vierhalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler und Anschlüsse für Zuläufe und Inertgas-Spülung wurden 328 g Wasser, 61 g (0,06 mol) Polyalkylenglycol-1000-monoallylether (Polyglycol® A 31/1000, Clariant) sowie 5 g Butyldiglycol, als Lösungsvermittler, vorgelegt. Getrennt davon wurden folgende Mischungen angesetzt: Monomer-Lösung: 365 g (5,07 mol) Acrylsäure in 65 g Wasser. Lösung 1: 10 g Natriumpersulfat in 80 g Wasser. Lösung 2: 26 g Natriumhypophosphit x 1 H₂O in 60 g Wasser. Die Vorlage wurde auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden die oben aufgeführten Lösungen über separate Zuläufe mit einem konstanten Massenstrom über 3 Stunden (Monomer- und Lösung 2) und über 3,5 h (Lösung 1) zudosiert. Nach Zugabeende wurde 1 Stunde bei 90 °C nachreagiert. Man erhielt eine klare, farblose, wässrige Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 46 Gew.-%.

[0035] In analoger Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Kammpolymere hergestellt.

Tabelle 1:

Kammpolymer	Monoethylenisch ungesättigte Polyether	Menge [g]	Monoethylenisch ungesättigte Säure	Menge [g]
KP-1	Polyglycol® A 31/1000	61	Acrylsäure	365
KP-2	Polyglycol® A 11/1800	61	Acrylsäure	365
KP-3	Pluriol® A 10 R	61	Acrylsäure	365
KP-4	Polyglycol® A 1100	61	Acrylsäure	365

[0036] Bei allen erfindungsgemäßen Beispielen wurde der Gehalt an Restmonomer für die Seitenketten halbquantitative über Dünnschichtchromatographie bestimmt. Die Resultate an Restmonomer lagen immer unter 0,5 Gew.-% in der Polymer-Lösung.

2. Anwendung Kammpolymere

Anwendungsbeispiel 1: (Diskontinuierliche Bleiche bei 98 °C)

[0037] Eine Rohbaumwoll-Trikot-Maschenware mit einem Grundweiß von 17 Berger-Einheiten wurde in einem Labomat der Firma Mathis 30 Minuten bei 98 °C gebleicht. Das Flottenverhältnis betrug 1:10 und das eingesetzte Wasser hatte eine eingestellte Wasserhärte von 5 °dH, eingestellt mit $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$. Der Heiz- bzw. Kühlgradient betrug 3 °C / min. Anschließend wurde die Ware für 10 min bei 80 °C gespült, danach mit 0,5 g/L Essigsäure 60% für 10 min bei 30 °C neutralisiert und ein weiteres Mal für 10 min bei 30 °C gespült. Am Ende wurde die Ware 30 Sekunden geschleudert und 30 Sekunden bei einer Oberflächentemperatur von 120 °C im Spannrahmen getrocknet. Die Bleichrezepturen sind in Tabelle 4.1 und die zugehörigen Ergebnisse bezüglich Weißgrad und Saugfähigkeit der Ware in Tabelle 4.2 aufgeführt.

[0038] Die Saugfähigkeit, auch als Hydrophilie bezeichnet, der Ware ist abhängig von der Reinigungsleistung des eingesetzten Waschmittels. Sie wird geprüft mit Hilfe des TEGEWA-Tropftests, in dem die Zeit gemessen wird, die ein angefärbter Wassertropfen zum Einsinken in das Textil benötigt. Die exakte Beschreibung ist in der Zeitschrift Melland Textilberichte 68 (1987), Seite 581-583 veröffentlicht. Eine besser differenzierende Methode ist die Bestimmung der Saugfähigkeit nach dem Steighöhenverfahren nach DIN 53924.

[0039] Als Tenside wurde Lutensol® AO 5 und Lutensol® AO 7 der Firma BASF, $\text{C}_{13/15}$ -Fettalkoholethoxilate mit 5 bzw. 7 mol Ethylenoxid eingesetzt. Die Kammpolymere wurden als Polymer-Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 46 Gew.-% eingesetzt. Als Vergleichspolymer V-1 wurde Sokalan® PA 25 CL PN der Firma BASF, ein Acrylsäure-Homopolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4.000 g/mol und einem Feststoffgehalt von 49 Gew.-% und als Vergleichspolymer V-2 wurde Alcosperse® 747 der Firma Akzo Nobel, ein hydrophob modifiziertes Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3.000 g/mol und einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% eingesetzt.

Tabelle 4.1:

Bleichrezepturen		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Lutensol® AO 5	g/L	0,6							0,7	0,8
KP-1	g/L		0,06							
KP-2	g/L			0,06						
KP-3	g/L				0,06					
KP-4	g/L					0,06				
V-1	g/L						0,06			
V-2	g/L							0,06		
NaOH 50%	g/L	2,0								
H ₂ O ₂ 35%	g/L	2,3								
Bleichrezepturen		Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17	Nr. 18
Lutensol® AO 7	g/L	0,6							0,7	0,8
KP-1	g/L		0,06							
KP-2	g/L			0,06						
KP-3	g/L				0,06					
KP-4	g/L					0,06				
V-1	g/L						0,06			
V-2	g/L							0,06		

EP 2 992 075 B1

(fortgesetzt)

Bleichrezepturen		Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17	Nr. 18
NaOH 50%	g/L	2,0								
H ₂ O ₂ 35%	g/L	2,3								

Tabelle 4.2:

Bleichergebnisse		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Grundweiß	[Berger]	64	66	66	67	65	64	63	65	65
Tropftest	[sec]	35	2	3	2	1	25	40	20	2
Steighöhe nach										
30 sec	[mm]	0	6	3	4	9	1	0	2	11
60 sec	[mm]	0	11	5	8	19	3	0	4	20
90 sec	[mm]	3	21	10	15	28	5	2	8	29
300 sec	[mm]	8	41	25	30	47	14	5	18	48
Bleichergebnisse		Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17	Nr. 18
Grundweiß	[Berger]	65	67	67	66	66	65	63	66	67
Tropftest	[sec]	55	6	5	6	4	35	72	30	6
Steighöhe	nach									
30 sec	[mm]	0	2	3	4	5	0	0	0	5
60 sec	[mm]	0	8	8	9	10	0	0	2	12
90 sec	[mm]	1	13	14	16	17	3	0	5	18
300 sec	[mm]	5	25	25	26	28	7	3	10	30

Anwendungsbeispiel 2: (Diskontinuierliche Bleiche bei 110 °C)

[0040] In Anlehnung an Anwendungsbeispiel 1 wurde die Bleichtemperatur auf 110 °C erhöht und die Bleichdauer auf 10 Minuten verkürzt. Spül-, Neutralisations- und Trocknungsprozesse wurden beibehalten. Die Bleichrezepturen sind in Tabelle 5.1 und die zugehörigen Ergebnisse bezüglich Weißgrad und Saugfähigkeit der Ware in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.1:

Bleichrezepturen		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Lutensol AO® 5	g/L	0,5							0,6	0,7
KP-1	g/L		0,05							
KP-2	g/L			0,05						
KP-3	g/L				0,05					
KP-4	g/L					0,05				
V-1	g/L						0,05			
V-2	g/L							0,05		
NaOH 50%	g/L	3,0								
H ₂ O ₂ 35%	g/L	2,0								

Tabelle 5.2:

Bleic hergebnisse		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Grundweiß	[Berg er]	69	70	71	70	72	69	68	71	72
Tropftest	[sec]	5	2	1	2	1	4	10	2	1
Steighöhe nach										
30 sec	[mm]	16	31	32	30	33	25	12	28	34
60 sec	[mm]	18	38	38	35	39	30	15	34	40
90 sec	[mm]	20	42	40	38	42	34	18	38	43
300 sec	[mm]	27	59	59	55	61	45	24	50	61

Anwendungsbeispiel 3: (Kalt-Bleiche bei 30 °C)

[0041] Eine Rohbaumwoll-Frotteeware mit einem Grundweiß von 21 Berger-Einheiten wurde mit einer Flottenaufnahme von 100% foulardiert und anschließend 20 Stunden bei 30 °C verweilt. Anschließend wurde die Ware zweimal für 10 min bei 95 °C gespült, danach einmal für 10 min bei 80 °C und am Ende mit 2 mL/kg Essigsäure 60% für 10 min bei 30 °C neutralisiert. Nach den Spülprozessen wurde die Ware 30 Sekunden geschleudert und 30 Sekunden bei einer Oberflächentemperatur von 120 °C im Spanrahmen getrocknet. Die Bleichrezepturen und die zugehörigen Ergebnisse bezüglich Weißgrad und Saugfähigkeit der Ware sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6:

Bleichrezepturen		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Lutensol® AO 7	g/L	1,2	1,8	2,4	1,2	1,8	2,4	1,2	1,8	2,4
KP-4	g/L				0,048	0,072	0,096			
V-1	g/L							0,048	0,072	0,096
NaOH 50%	g/L	60								
H ₂ O ₂ 35%	g/L	100								
Bleichergebnisse		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
Grundweiß	[Berger]	61	63	66	63	65	67	62	63	66
Tropftest	[sec]	> 300	12	1	12	3	1	130	10	1

[0042] Aus den Resultaten der Beispiele 1 bis 3 ist die signifikante waschkraftverstärkende Wirkung der Kammpolymere klar zu erkennen. Durch die Verwendung der Kammpolymere, kann gegenüber einer Verwendung von reinem Tensid eine Einsparung von > 20% realisiert werden. Durch die geringe Einsatzmenge der Kammpolymere können damit die Kosten signifikant reduziert werden.

Patentansprüche

- Verwendung von Kammpolymeren erhältlich durch eine radikalische Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren einer Gruppe A1) monoethylenisch ungesättigter Säuren und deren Salzen und einer Gruppe A2) monoethylenisch ungesättigter Polyether in der textilen Vorbehandlung.
- Verwendung gemäß Anspruch 1 zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln in der textilen Vorbehandlung.
- Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Verstärkung der Reinigungsleistung in der Textilveredlung, insbesondere in Wasch-, Abkoch-, Enzym-, Entschlichtungs-, Entmineralisierungs- oder Bleichprozessen in einer kontinuierlichen

oder diskontinuierlichen Verfahrensweise.

4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Textilien aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen daraus einsetzt.
5. Waschmittel für die textile Vorbehandlung von natürlichen oder synthetischen Fasern oder Gemischen daraus, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% des waschkraftverstärkenden Kammpolymers, wie in Anspruch 1 definiert, enthält.
6. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin einen tensidischen Bestandteil aufweist und dieser tensidische Bestandteil aus nichtionogenen und anionischen Tensiden ausgewählt ist.
7. Waschmittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Komplexbildner-Bestandteil aus Phosphonsäuren, insbesondere HEDP, ATMP und/oder DTPMP, Phosphonopolycarbonsäuren, insbesondere PBTC, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere MGDA, GLDA, IDS und/oder EDDS und/oder Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Gluconsäure und/oder Citronensäure enthält.

Claims

1. Use of comb polymers obtainable by free-radical polymerization of monoethylenically unsaturated monomers of a group A1) of monoethylenically unsaturated acids and salts thereof; and a group A2) of monoethylenically unsaturated polyethers in textile pretreatment.
2. The use according to claim 1 for enhancing the cleaning performance of detergents in textile pretreatment.
3. The use according to claim 1 or 2 for enhancing the cleaning performance in textile finishing, especially in washing, kier boiling, enzyme, desizing, demineralizing or bleaching process in a continuous or discontinuous process.
4. The use according to claim 2 or 3, **characterized in that** textiles made from natural or synthetic fibers or mixtures thereof are employed.
5. A detergent for textile pretreatment of natural or synthetic fibers or mixtures thereof, **characterized by** containing from 0.1 to 20% by weight, especially from 0.5 to 15% by weight, of the detergency-boosting comb polymer as defined in claim 1.
6. The detergent according to claim 5, **characterized in that** it further contains a surfactant ingredient, and said surfactant ingredient is selected from non-ionogenic and anionic surfactants.
7. The detergent according to either of claims 5 or 6, **characterized by** containing a complexing agent ingredient selected from phosphonic acids, especially HEDP, ATMP and/or DTPMP, phosphonopolycarboxylic acids, especially PBTC, aminopolycarboxylic acids, especially MGDA, GLDA, IDS and/or EDDS, and/or hydroxycarboxylic acids, especially gluconic acid and/or citric acid.

Revendications

1. Utilisation de polymères en peigne obtenables par une polymérisation radicalaire de monomères monoéthyléniquement insaturés d'un groupe A1) d'acides monoéthyléniquement insaturés et leurs sels, et d'un groupe A2) de polyéthers monoéthyléniquement insaturés dans le prétraitement textile.
2. Utilisation selon la revendication 1 pour augmenter la performance de nettoyage de détergents dans le prétraitement textile.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 pour augmenter la performance de nettoyage dans le finissage textile, notamment dans les processus de lavage, de débouillissage, de traitement enzymatique, de désencollage, de

déminéralisation ou de blanchiment, dans un processus continu ou discontinu.

4. Utilisation selon la revendication 2 ou 3, **caractérisée en ce que** l'on utilise des textiles constitués de fibres naturelles ou synthétiques ou de mélanges de celles-ci.

5

5. Détergent pour le prétraitement textile de fibres naturelles ou synthétiques ou de mélanges de celles-ci, **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,1 à 20 en poids, notamment de 0,5 à 15 % en poids, du polymère en peigne augmentant la détergence tel que défini dans la revendication 1.

10

6. Détergent selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un composant tensioactif, et ledit composant tensioactif est choisi parmi les agents tensioactifs non ionogéniques et anioniques.

15

7. Détergent selon l'une des revendications 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'il** contient un composant complexant choisi parmi les acides phosphoniques, notamment HEDP, ATMP et/ou DTPMP, les acides phosphonopolycarboxyliques, notamment PBTC, les acides aminopolycarboxyliques, notamment MGDA, GLDA, IDS et/ou EDDS et/ou les acides hydroxycarboxyliques, notamment l'acide gluconique et/ou l'acide citrique.

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006131197 A1 [0004]
- EP 2065403 A1 [0005]
- EP 1020485 B1 [0006]
- DE 102011112777 A1 [0007]
- DE 102011112778 A1 [0008]
- WO 2010127809 A1 [0009]
- WO 2003054044 A1 [0010]
- JP H03185184 B [0012]
- JP 2005187742 B [0012]
- US 5064563 A [0013]
- US 20050113541 A [0014]
- DE 10225794 [0015]
- EP 0537870 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HERRN R. ETTL et al.** Polycarboxylates - Essential and Multifunctional. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 2009, vol. 46 [0011]
- *Zeitschrift Melliand Textilberichte*, 1987, vol. 68, 581-583 [0038]