



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 226/06, C11D 3/37, 3/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14861</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03598</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1993 (17.12.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 44 386.5 29. Dezember 1992 (29.12.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-67061 Ludwigshafen (DE). DETERING, Juergen [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 11, D-67117 Limburgerhof (DE). TRIESEL, Wolfgang [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 1, 67063 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: COPOLYMERISATES OF VINYL PYRROLIDONE AND VINYL IMIDAZOLE, A PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE IN DETERGENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: VINYLPYRROLIDON- UND VINYLMIDAZOL-COPOLYMERISATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN WASCHMITTELN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Copolymerisates obtainable by radically initiated copolymerisation of mixtures of (a) 20 to 95 % 1-vinyl pyrrolidone, 1-vinyl imidazoles as well as mixtures of 1-vinyl pyrrolidone and/or 1-vinyl imidazoles which can contain up to 20 % by weight of other monoethylenically unsaturated monomers; and (b) 5 to 80 % by weight of water insoluble polymers which contain at least one ethylenically unsaturated double bond and/or one mercapto group in the molecule, processes for producing the copolymerisates by copolymerising compounds of groups (a) and (b) in the quantities indicated in water, alcohols, esters or ketones in the presence of radical-forming initiators, and the use of copolymerisates thus obtainable and of copolymerisates of - 20 to 95 % by weight 1-vinyl pyrrolidone or mixtures of 1-vinyl pyrrolidone with up to 20 % by weight other monoethylenically unsaturated monomers, and - 10 to 80 % by weight styrene as an additive for detergents to inhibit colour transfer during the wash, and detergents containing the copolymerisates mentioned.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Mischungen aus (a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazolen sowie Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen, die bis zu 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können und (b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlöslichen Polymeren, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten, Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate durch Copolymerisieren der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) in den oben angegebenen Mengen in Wasser, Alkoholen, Estern oder Ketonen in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren und Verwendung der so erhältlichen Copolymerisate sowie von Copolymerisaten aus 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und 10 bis 80 Gew.-% Styrol als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs und Waschmittel, die die genannten Copolymerisate enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Waschmitteln

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolymerisate von 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazolen, die in Gegenwart von wasserunlöslichen Polymeren, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten, herstellbar sind, ein Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate durch Copolymerisieren von 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazolen in Gegenwart von wasserunlöslichen Polymeren, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten, in Lösemitteln in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren sowie die Verwendung der so herstellbaren Copolymerisate und von Copolymerisaten aus 1-Vinylpyrrolidon und Styrol als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs und Waschmittel, die die genannten Copolymerisate enthalten.

Aus der DE-B-22 32 353 sind Wasch- und Reinigungsmittelmischungen bekannt, die im wesentlichen aus 95 bis 60 Gew.-% nichtionischen Detergentien und 5 bis 40 Gew.-% eines teilweise oder vollständig wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons bestehen und im wesentlichen von anionischen oberflächenaktiven Mitteln frei sind. Die Polymerisate des Vinylpyrrolidons verhindern beim Waschvorgang den Farbstoffübergang von gefärbten auf weiße Textilien. Die Polymerisate des Vinylpyrrolidons haben Molekulargewichte in dem Bereich von etwa 10 000 bis etwa 1 000 000. Es kommen sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate des Vinylpyrrolidons in Betracht. Als geeignete Comonomere werden Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid genannt. Die Wirksamkeit der Vinylpyrrolidonpolymerisate als Farbübertragungsinhibitor wird jedoch von anionischen Tensiden stark beeinträchtigt.

Aus der DE-A-28 14 287 sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die anionische und/oder nichtionische Tenside, Gerüstsubstanzen und sonstige übliche Waschmittelzusätze sowie als verfärbungsinhibierende Additive 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Homo- bzw. Copolymerisaten des N-Vinylimidazols enthalten. Die Polymeren haben in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 20°C eine spezifische Viskosität von 0,01 bis 5.

2

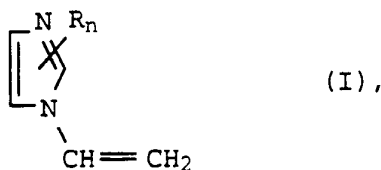
Die oben angegebenen Polymeren haben den Nachteil, daß sie weder biologisch abbaubar noch durch Adsorption am Klärschlamm aus dem Abwasser entfernt werden können.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe und ein Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe zur Verfügung zu stellen. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, einen Waschmittelzusatz aufzuzeigen, der eine Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs verhindert und der zumindest
10 teilweise durch Adsorption am Klärschlamm aus dem Abwasser eliminierbar ist.

Die Aufgaben werden gelöst mit Copolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Mischungen
15 aus

(a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazolen der Formel (I)

20



25

in der R = H, CH₃, C₂H₅ und
n = 1 bis 3,

30 deren Gemische sowie Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel I, die bis zu 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten, und

(b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlöslichen Polymeren, die mindestens
35 eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

40

(a) 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazole der Formel I, deren Gemische oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen, die bis zu 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten, und

45

3

(b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlösliche Polymere, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten,

5 in Wasser, Alkoholen, Estern oder Ketonen mit Siedepunkten von jeweils unterhalb von 135°C oder Mischungen der genannten Löse-
mittel in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren sowie gege-
benenfalls von Schutzkolloiden und Tensiden copolymerisiert.

10 Die zuletzt genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung der obengenannten Copolymerisate und durch die Verwendung von Copolymerisaten aus

(a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus
15 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen mono-
ethylenisch ungesättigten Monomeren und

(b) 5 bis 80 Gew.-% Styrol

20 als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffüber-
tragung während des Waschvorgangs sowie mit Waschmitteln auf
Basis von Tensiden und gegebenenfalls Buildern sowie anderen
üblichen Bestandteilen, wenn die Waschmittel 0,1 bis 10 Gew.-%
eines erfindungsgemäßen Copolymerisats oder eines Copolymerisats
25 aus

(a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus
1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethyle-
nisch ungesättigten Monomeren und

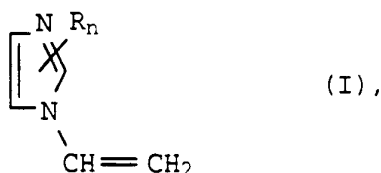
30

(b) 5 bis 80 Gew.-% Styrol

enthalten.

35 Monomere der Gruppe (a) sind 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinyl-
imidazole der Formel (I)

40



45 in der R = H, CH₃, C₂H₅ und n = 1 bis 3 bedeuten.

4

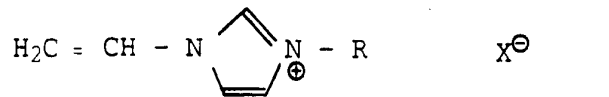
Der Substituent R kann in 2-, 4- und 5-Stellung am Imidazolring stehen. Sofern der Substituent R eine Methyl- bzw. Ethylgruppe bedeutet, so können diese Gruppen die 3 substituierbaren Wasserstoffatome am Imidazolring in 2-, 4- und 5-Stellung ersetzen. In 5 Betracht kommende Verbindungen sind beispielsweise 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2,4-dimethylimidazol, 1-Vinyl-2,4,5-trimethylimidazol, 1-Vinyl-2-ethylimidazol, 1-Vinyl-4,5-diethylimidazol und 1-Vinyl-2,4,5-triethylimidazol. Man kann auch Mischungen der genannten Monomere im beliebigen 10 Verhältnis einsetzen, z.B. Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazol oder Mischungen aus 1-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol.

Die Monomeren der Gruppe (a) können entweder allein oder in Mischung untereinander mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die ein basisches Stickstoffatom enthalten, entweder in Form der freien Basen oder in quaternierter Form sowie um Monomere, die über eine 20 Amidogruppe verfügen, die gegebenenfalls substituiert sein kann. Geeignete Monomere dieser Art sind beispielsweise N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminobutylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Weitere geeignete basische Monomere dieser Gruppe sind N, N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, z.B. N,N'-Di-C₁-bis C₃-Alkylamino-C₂-C₆-Alkyl(meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dipropylaminoethylacrylamid, Dipropylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoneopentylacrylamid, Dimethylaminoneopentylmethacrylamid und Dialkylaminobutylacrylamid. Weitere geeignete Monomere dieser Gruppe sind 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin und/oder Diallyl(di)alkylamine, bei denen die Alkylgruppe 1 bis 12 C-Atome aufweist. Die oben genannten basischen Monomeren werden bei der Copolymerisation in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt. Zur Salzbildung eignen sich beispielsweise Carbonsäuren mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder anorganische Säuren wie Halogenwasserstoffsäuren, beispielsweise Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Die oben beispielhaft genannten basischen Monomeren können 45

5

auch in quaternierter Form eingesetzt werden. Zur Quaternierung eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Die Quaternierung der stickstoffhaltigen basischen Monomeren kann auch durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Dialkylsulfaten, insbesondere Diethylsulfat oder Dimethylsulfat, vorgenommen werden. Beispiele für quaternierte Monomere dieser Gruppe sind Trimethylammoniummethacrylatchlorid, Dimethylethylammoniummethacrylatethylsulfat und Dimethylethylammoniummethacrylamidethylsulfat. Weitere geeignete Monomere sind 1-Vinylimidazoliumverbindungen der Formel

15



in der R = H, C₁-bis C₁₈-Alkyl oder Benzyl und X[⊖] ein Anion ist.

20

Das Anion kann ein Halogenion oder auch der Rest einer anorganischen oder organischen Säure sein. Beispiele für quaternierte 1-Vinylimidazole der Formel I sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Benzyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-n-Dodecyl-1-vinylimidazoliumbromid und 3-n-Octadecyl-1-vinylimidazoliumchlorid.

Falls die obengenannten Monomeren zusammen mit Vinylpyrrolidon oder den Vinylimidazolen eingesetzt werden, sind sie in der Mischung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 18 Gew.-% enthalten. Die Monomeren der Gruppe (a) werden bei der Copolymerisation in Mengen von 20 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% eingesetzt.

Als Komponente (b) die im Polymerisationsansatz zu 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% eingesetzt wird, kommen wasserunlösliche Polymere in Betracht, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten. Das mittlere Molekulargewicht M_w der wasserunlöslichen Polymeren beträgt beispielsweise mindestens 500 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 800 bis 200 000. Das mittlere Molekulargewicht mancher Polymerisate der Komponente (b) liegt oberhalb des angegebenen Bereichs und kann nicht eindeutig bestimmt werden. Dies gilt beispielsweise für Polybutadiene, die teilweise vernetzte Strukturen enthalten.

45

Die Polymeren (b) sind wasserunlöslich. Unter wasserunlöslich soll im vorliegenden Zusammenhang bereits ein Polymer verstanden werden, von dem sich höchstens 0,1 Gew.-% in Wasser lösen.

- 5 Die in Betracht kommenden Polymeren können eine Vinyloxy-, Vinyl-, Allyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, Phenylvinyl- oder Isopropenylphenyl-Einheit als Endgruppe aufweisen. Sie können verschiedene chemische Strukturen besitzen und Polykondensate, Polyadditionsprodukte oder Polymerisate sein, z.B. Polyester, Polyamide, Polytetrahydrofurane, Polysiloxane, Epoxyharze, Polyurethane, Polystyrole, Polyacrylate oder Polyisobutene sein. Derartige Polymere (b) werden in der Literatur meist als Makromonomere bezeichnet. Solche Verbindungen werden z.B. beschrieben in P.F. Rempp und E. Frank, Adv. Polym. Sci. 58, 1-53 (1984), oder
- 10 Y. Kawakami in Encycl. Polym. Sci. Engng. Vol. 9, 195-204, John Wiley: New York 1987. Die Polymere können auch mehr als eine der beschriebenen vinylischen Endgruppen enthalten. Sie werden dann oft als polymere Vernetzer bezeichnet. Außerdem kommen als Polymere der Gruppe (b) Verbindungen in Betracht, die mindestens eine
- 20 C-C-Doppelbindung in der Hauptkette enthalten wie beispielsweise Polybutadiene oder ungesättigte Polyester.

- Die Herstellung der Polymere (b) ist dem Fachmann bekannt. So können die als Makromonomere bezeichneten Verbindungen erhalten
- 25 werden, indem eine das Polymer aufbauende Reaktion durch ein Vinyl-Gruppen tragendes Reagens gestartet oder abgebrochen wird, wobei die Vinylgruppe in das Polymer eingebaut wird. So können z.B. lebende anionische Polymere von Styrol oder Alkyl(meth)acrylaten mit Allylhalogeniden, p-Chlormethylstyrol, (Meth)acryloylchlorid, Glycidylmethacrylat, 1-Isopropenyl-3-[2-(methyl-2-isocyanato)ethyl]benzol oder Methacryloylisocyanat zu entsprechenden Makromonomeren umgesetzt werden. Entsprechend können Hexamethylcyclotrisiloxan oder Octamethylcyclotetrasiloxan mit Alkalialkoholaten anionisch polymerisiert und dann mit reaktiven
- 30 Methacrylderivaten zu Methacryloyl-terminierten Polydimethylsiloxanen umgesetzt werden. Ein anderer prinzipiell möglicher Weg ist es, ein Präpolymer mit einer definierten Endgruppe durch Verwendung geeigneter Initiatoren, Chain-Transfer- oder Abbruch-Reagentien herzustellen. Die Endgruppe des Präpolymerisates wird
- 40 dann in einer zweiten Stufe mit einer Vinylgruppe tragenden Verbindung umgesetzt, wobei die Vinylgruppe erhalten bleibt. Polymerisationen in Gegenwart von Thioglycolsäure führen beispielsweise zu Carboxylgruppen tragenden Polymerisaten, die dann mit Hydroxyethylmethacrylat zu einem Makromonomer verestert werden
- 45 können. Kondensations- und Additionsreaktionen führen ebenfalls häufig zu geeigneten Präpolymeren, die über einen definierten Gehalt an umsetzbaren Gruppen verfügen. Polymere Vernetzer können

in analoger Weise zu diesen als Makromonomere bezeichneten Verbindungen erhalten werden. Am häufigsten wird dazu ein bi- oder monofunktionelles Polymer mit einer geeigneten Vinylverbindung umgesetzt. Beispielsweise können polymere Diole und Diamine durch
5 eine (Meth)acrylverbindung in die entsprechenden (Meth)acrylester oder -amide überführt werden. Polydimethylsiloxane können z.B. durch entsprechende Reaktionsführung mit endständigen OH-Gruppen erhalten und dann in die entsprechende Methacrylsäureester umgewandelt werden.

10

Andere geeignete Polymere der Gruppe (b) sind Polykondensate oder Polyadditionsprodukte, die partiell aus ethylenisch ungesättigten Bausteinen dargestellt werden und bei denen mindestens eine Doppelbindung im Polymer erhalten geblieben ist. Beispiele für der-
15 artige Polymere sind Polyester oder Polyamide, die jeweils unter teilweisem Einsatz monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Itaconsäure oder Fumarsäure gewonnen wurden. Weitere geeignete ungesättigte Polyester können auch durch teilweisen Einsatz eines ungesättigten Diols wie But-2-en-1,4-diol
20 erhalten werden. Geeignete Polykondensate sind auch zugänglich durch teilweisen Einsatz ungesättigter Carbonsäurealkohole und Carbonsäureamide bei der Umsetzung mit gesättigter Carbonsäurealkoholen, Lactonen, Carbonsäureamiden und Lactamen. Beispiele für solche Verbindungen sind Copolyester mit Ricinolsäure. Die Herstellung der Polyester und Polyamide ist dem Fachmann bekannt.
25 Sie sind beispielsweise erhältlich durch Cokondensation von gesättigten Dicarbonsäuren wie aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, beispielsweise Bernsteinsäure und Adipinsäure, und aromatischen Dicarbonsäuren wie
30 Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure mit ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, und Diolen wie aliphatischen Diolen, beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, Hexandiol und Neopentylglycol, Polyethylenglycolen, Polytetrahydrofuranen und aromatischen Diolen
35 wie Di(hydroxyphenyl)dimethylmethan und Dihydroxydiphenylsulfon, oder Diaminen wie aliphatischen Diaminen, beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexyldiamin, Polyethylenglycoldiaminen und aromatischen Diaminen wie p- und m-Phenylendiamin. Die Dicarbonsäuren können sowohl
40 in dieser Form oder als Anhydride oder Ester eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind ungesättigte Polyester, die Maleinsäure-, Fumarsäure-, Itaconsäure- oder But-2-en-1,4-diol-Baugruppen enthalten. Weitere geeignete Polymere der Gruppe (b) sind Homo- und Copolymere von Isopren, Butadien oder Norbornen. Beson-
45 ders bevorzugt werden Homopolymerisate des Butadiens oder Copolymerisate, die Butadien zusammen mit anderen Comonomeren wie Styrol, Acrylnitril, Acrylestern von Alkoholen mit 1 bis

8

8 Kohlenstoffatomen wie Ethylacrylat, Butylacrylat und Ethylhexylacrylat, Isopren, Vinlyethern mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und Acrylsäure einpolymerisiert enthalten. Solche Polymerisate sind nach verschiedenen ionischen, metallkatalysierten oder radikalischen Verfahren zugänglich, beispielsweise

5
Polybutadienöle durch anionische Polymerisation oder die oft als Synthesekautschuke bezeichneten Styrol-Butadiencopolymere durch Polymerisation in wäßriger Dispersion.

10 Als Komponente (b) eignen sich ebenfalls alle wasserunlöslichen Polymere, die mindestens eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten. Die Mercaptogruppen bzw. Thiolgruppen können endständig oder in einer Seitenkette im Polymer enthalten sein. Das Polymer selbst kann verschiedene chemische Strukturen besitzen und Poly-

15
kondensate, Polyadditionsverbindungen oder Polymerisate umfassen. Beispiele sind Mercaptoalkylgruppen tragende Polysiloxane, z.B. Co(dimethylsiloxyl)((mercaptopropyl)methylsiloxane) mit einem Anteil an Mercaptopropyl(methyl)siloxyl-Gruppen von 1 bis 10 mol-%.

20 Weitere Beispiele für Verbindungen der Komponente (b) sind Bis(thiol)-polytetrahydrofurane oder Copolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, die mit Thioalkanolen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Glyceryldithioglycolat, Thiodiglycol, Ethylthioethanol, Dodecylthioethanol,

25
ethoxylierten Alkylmercaptanen und Methylmercaptoethanol oder Thioalkanaminen wie 2-Amino-5-mercapto-thiadiazol, Aminomercaptoethan und Aminomercaptopropan umgesetzt worden sind. Die Thioalkanole bzw. Thioalkanamine liegen dabei entweder in veresterter oder amidierter Form vor. Die Copolymerisate leiten sich beispielsweise von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure ab. Geeignete Comonomere sind Styrol, 1-Alkene mit 4 - 30 Kohlenstoffatomen, Isobuten, Vinylalkylether mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül und Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

35
Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden dadurch hergestellt, daß man

(a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazole der oben

40
angegebenen Formel I, deren Gemische oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen, die bis zu 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten und

45

- (b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlösliche Polymere, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten,
- 5 in Wasser, Alkoholen, Estern oder Ketonen mit Siedepunkten von jeweils unterhalb von 135°C oder Mischungen der genannten Lösemittel in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren sowie gegebenenfalls von Schutzkolloiden und Tensiden copolymerisiert. Die Copolymerisation der Komponenten (a) und (b) kann nach allen Methoden
- 10 der Lösungs-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden. Die Konzentration der Komponenten (a) und (b) in den genannten Lösemitteln ist nicht kritisch und liegt vorteilhafterweise in dem Bereich von 1 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%. Als Lösemittel kommen beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert. Butanol, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäureisopropylester, Essigsäure-n-propylester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Methylethylketon, Aceton und Diethylketon in Betracht. Die Alkohole, Ketone und Ester sollen vorzugsweise einen Siedepunkt unterhalb von 135°C haben. Die organischen Lösemittel werden nach Beendigung der Copolymerisation abdestilliert, so daß ein pulverförmiges Copolymerisat anfällt, oder durch Wasser ausgetauscht, so daß man eine wäßrige Dispersion der Copolymerisate erhält.
- 25 Die Copolymerisate können auch bevorzugt durch Copolymerisieren der Komponenten (a) und (b) in Wasser hergestellt werden. In vielen Fällen empfiehlt es sich dabei, in Gegenwart üblicher Mengen an Schutzkolloiden, z.B. von 0,5 bis 5 Gew.-% oder Tensiden in
- 30 Mengen von etwa 1 bis 10 Gew.-%, zu arbeiten. In manchen Fällen kann es auch zweckmäßig sein, zunächst die wasserunlöslichen Polymeren der Gruppe (b) nach bekannten Verfahren in wäßriger Dispersion herzustellen und anschließend ein Monomer der Gruppe (a) oder eine Mischung von Monomeren der Gruppe (a) zuzufügen. Man
- 35 kann jedoch die Copolymerisation der Komponenten (a) und (b) auch in der Weise durchführen, daß man zunächst eine geringe Menge einer Mischung aus den Komponenten (a) und (b) in einem Polymerisationsbehälter vorlegt, die Copolymerisation durch Zugabe eines Initiators startet und dann die Komponenten (a) und (b) in dem
- 40 jeweils gewünschten Verhältnis absatzweise oder kontinuierlich zufügt. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man die gesamte Menge der Komponente (b) vorlegt und die Monomeren (a) absatzweise oder kontinuierlich zufügt. Man kann jedoch auch zunächst die Monomeren (a) weitgehend, d.h. bis zu 50 % polymerisieren und
- 45 danach erst die Polymeren der Gruppe (b) zufügen, um erfindungsgemäße Copolymerisate zu erhalten.

10

Die Copolymerisation erfolgt in Gegenwart von Initiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Als Radikale bildende Initiatoren kommen alle üblichen Peroxy- und Azoverbindungen in Betracht, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, und Peroxyester; z.B. Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, t-Butylperpivalat und t-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat, sowie Azoverbindungen, beispielsweise 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), und 2,2'-Azobis [2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihydrochlorid. Man kann selbstverständlich auch Initiatormischungen oder die bekannten Redoxinitiatoren verwenden. Die Polymerisationstemperatur liegt vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 60 bis 100°C. Selbstverständlich kann man auch außerhalb des angegebenen Temperaturbereiches polymerisieren, wobei man bei höheren Temperaturen, z.B. bei 120 bis 140°C die Polymerisation in druckdicht verschlossenen Apparaturen durchführt. Die Initiatoren werden in den üblichen Mengen eingesetzt, d.h. in Mengen von beispielsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

20

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können durch weitere Verfahrensschritte wie Wasserdampfbehandlung oder teilweises Abdestillieren des verwendeten Lösemittels zusammen mit anderen flüchtigen Anteilen von unerwünschten Verunreinigungen befreit werden.

25 Sie können weiteren physikalischen Behandlungsschritten wie Trocken-, Filter- oder Dispergiervverfahren unterworfen werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate haben K-Werte in dem Bereich von 10 bis 350, vorzugsweise 12 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 1 %iger Lösung in Ethanol oder N-Methylpyrrolidon bei einer Temperatur von 25°C und pH 7). In Fällen, bei denen die Verbindungen der Komponente (b) vernetzte Strukturen aufweisen, z.B. bei Polybutadiendispersionen oder bei einigen Polyestern, ist eine K-Wert-Bestimmung nicht möglich. Die Molmassen liegen in solchen Fällen oberhalb von 200 000.

Copolymerisate aus 1-Vinylpyrrolidon und Styrol sind bekannt. Sie werden üblicherweise durch Copolymerisieren von Vinylpyrrolidon und Styrol hergestellt. Für die gewünschte Anwendung geeignete Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Styrol sind auch dadurch erhältlich, daß man auf ein Homopolymerisat von Styrol 1-Vinylpyrrolidon aufpfropft oder auf ein Homopolymerisat von 1-Vinylpyrrolidon Styrol aufpfropft. Dabei entstehen - ebenso wie auch bei der radikalisch initiierten Copolymerisation von Styrol und 1-Vinylpyrrolidon - Copolymerisate mit Blockstrukturen, die Blöcke von einpolymerisiertem Styrol bzw. 1-Vinylpyrrolidon enthalten.

11

Die oben beschriebenen Copolymerisate aus den Komponenten (a) und (b) sowie die Copolymerisate aus 1-Vinylpyrrolidon und Styrol werden als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs verwendet. Die Waschmittel
5 können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für
10 flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engn. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reini-
15 gungsmitteln können der WO-A-90/13581 sowie Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63-160, entnommen werden. Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z.B. Natriumperborat, das im Fall seines Einsatzes in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der
20 Waschmittelformulierung enthalten sein kann. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, andere Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Bleichaktivatoren.

25

Waschmittel auf Basis von Tensiden und gegebenenfalls Buildern sowie anderen üblichen Bestandteilen enthalten die erfindungsgemäßen Copolymerisate aus den Komponenten (a) und (b) oder Copolymerisate aus

30

(a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

35 (b) 5 bis 80 Gew.-% Styrol

in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,25 bis 5 Gew.-%.

Die Copolymerisate wirken beim Waschen von gefärbten und weißen
40 Textilien als Farbübertragungsinhibitor.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932), in 1 %iger Lösung in Ethanol (Beispiele 8 und 9
45 und Copolymerisate 3 und 4 in 1 %iger Lösung in N-Methylpyrrolidon) bei einer Temperatur von jeweils 25°C und einem pH-Wert von jeweils 7 bestimmt.

Beispiele

Als Komponente (b) wurden folgenden Polymeren eingesetzt:

5 Polymer (b) Nr. 1

Methacryloyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 5000, Handelsprodukt der Fa. Toa Gosei Chem. Ind., Japan, unter dem Namen Makromonomer AK5.

10

Polymer (b) Nr. 2

1,9 mol-% (Mercaptopropyl)methylgruppen tragendes Polydimethylsiloxan mit einer kinematischen Viskosität von 150 ctsk (bestimmt bei 20°C, Ubbelohde-Viskosimeter), Handelsprodukt der Fa. ABCR GmbH, BRD, mit dem Namen PS 849.

Polymer (b) Nr. 3

20 Methacryloyl-terminiertes Kondensat aus Bisphenol A und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1 mit einer Molmasse (M_w) von 1000, Bisphenol-A-vinylesterharz der Fa. BASF Aktiengesellschaft, BRD, mit dem Handelsnamen Palatal A 431-01.

25 Polymer (b) Nr. 4

Lineares Polybutadien einer mittleren Molmasse (M_w) von 1800.

Polymer (b) Nr. 5

30

Polykondensat aus Adipinsäure/Itaconsäure/Ethylenglykol im Molverhältnis 9:1:10 einer mittleren Molmasse (M_w) von 2000.

Polymer (b) Nr. 6

35

Bis(mercapto)-terminiertes Polytetrahydrofuran mit einer mittleren Molmasse (M_w) von 1200.

Beispiel 1

40

In einem 1000 ml fassenden Kolben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 70 g Ethanol vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 78°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde ein

45 Zulauf aus 40 g Ethanol, 90 g 1-Vinylpyrrolidon und 10 g Polymer (b) Nr. 1 während 2 Stunden und ein weiterer Zulauf aus 40 g Ethanol und 1 g Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat während 4 Stunden

13

zugetropft. Nach Zugabe des Polymerisationsinitiators wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 78°C gerührt und dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 47 %. Der K-Wert des Polymeren betrug 52.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von Polymer (b) Nr. 1 jetzt 10 g Polymer (b) Nr. 2 einsetzte, man erhielt eine trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 %. Das Polymerisat hatte einen K-Wert von 41.

Beispiel 3

15 Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von Polymer (b) Nr. 1 jetzt 10 g Polymer (b) Nr. 3 einsetzte. Man erhielt eine trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 57.

20

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahme wiederholt, daß man anstelle von Vinylpyrrolidon jetzt 70 g 1-Vinylimidazol und anstelle von 25 Polymer (b) Nr. 1 jetzt 30 g Polymer (b) Nr. 4 einsetzte. Man erhielt eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 27 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 53.

Beispiel 5

30

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahme wiederholt, daß man 33 g 1-Vinylpyrrolidon und 67 g Polymer (b) Nr. 4 einsetzte. Man erhielt eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 64 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 37.

35

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch setzte man 70 g 1-Vinylpyrrolidon und 30 g Polymer (b) Nr. 5 ein. Man erhielt eine weiße 40 Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 62 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 57.

Beispiel 7

45 In einem 1000 ml fassenden Kolben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 73 g 1-Vinylpyrrolidon, 190 g 70 % wäßriges i-Propanol und

14

8 g von Polymer (b) Nr. 6 vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 55°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurden 1,5 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramid)dihydrochlorid in 20 ml Wasser zugegeben. Nach Zugabe des Initiators wurde
5 das Polymerisationsgemisch 140 Minuten bei 55°C gerührt. Daraufhin wurden weitere 0,3 g des Starters in 10 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 180 Minuten bei 55°C gerührt und dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine
10 opaque Lösung mit einem Feststoffgehalt von 19 %. Der K-Wert des Polymeren betrug 33.

Herstellung bekannter Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Styrol

15 Copolymerisat 1

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Vorschrift polymerisiert man 80 g 1-Vinylpyrrolidon und 20 g Styrol. Man erhielt eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 28 %. Das Copolymerisat
20 hatte einen K-Wert von 66.

Copolymerisat 2

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Vorschrift polymerisierte man
25 70 g 1-Vinylpyrrolidon, 20 g Styrol und 10 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid. Man erhielt eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 43 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 30.

30 Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines statistischen Copolymerisats aus 1-Vinylpyrrolidon und Ethylacrylat

35 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 70 g Ethanol vorgelegt und im Stickstoffstrom auf 78°C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde ein Zulauf aus 40 g Ethanol, 60 g 1-Vinylpyrrolidon und 40 g Ethylacrylat innerhalb von 2 Stunden und ein weiterer Zulauf aus 40 g Ethanol und 1 g Dime-
40 thyl-2,2'-azobisisobutyrrat innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Stunden nach Beendigung der Initiatorzugabe bei 78°C gerührt und anschließend einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 47 %. Das Copolymerisat hatte
45 einen K-Wert von 47.

15

Copolymerisat 3

In einem mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestatteten Kolben wurden 200 g entionisiertes Wasser, 100 g 1-Vinylpyrrolidon, 2 g Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30 und 3 g Emulgator 1 (mit Natronlauge neutralisierter Schwefelsäureester eines Anlagerungsprodukts von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Laurylalkohol) unter Stickstoffatmosphäre auf 75°C erhitzt. Nachdem diese Temperatur erreicht war, wurde ein Zulauf aus einer Mischung von 100 g Styrol, 100 g Wasser und 7 g Emulgator 1 innerhalb von 3 Stunden und gleichzeitig ein weiterer Zulauf aus einer Lösung von 2 g Natriumpersulfat in 50 g Wasser innerhalb von 5 Stunden zugetropft. Nach 1-stündiger Zulaufzugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 95°C erhöht und das Reaktionsgemisch insgesamt noch 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 2 Stunden lang einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 26 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 47.

20 Copolymerisat 4

In der in Beispiel 8 beschriebenen Apparatur wurden 325 g entionisiertes Wasser, 30 g Polyvinylpyrrolidon vom K-Wert 30, 85 g Styrol, 1,25 g Emulgator 1, 1 g Emulgator 2 (Additionsprodukt von 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Fettalkohols) und 0,5 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Anschließend fügte man 4,5 g Emulgator 2 zu und gab dann innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 45 g Styrol, 45 g 1-Vinylpyrrolidon und eine Lösung von 0,5 g Kaliumperoxodisulfat in 20 g Wasser gleichzeitig zu. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend durch ein Leinentuch filtriert. Man erhielt eine weiße Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 % und einem mittleren Teilchendurchmesser von 134 nm.

35

Beispiel 8

In einer mit einem Rührer und für das Arbeiten unter Stickstoff vorgesehenen Vorrichtung wurden 125 g einer Polybutadiendispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 % und einer mittleren Teilchengröße von 90 nm gemäß der Lehre der DE-C-24 27 960, mit 150 g entionisiertem Wasser, 5 g 1-Vinylpyrrolidon und 50 mg 2,2'-Azobis(amidinopropan)dihydrochlorid versetzt und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 65°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden dann 45 g 1-Vinylpyrrolidon innerhalb von 1,5 Stunden und gleichzeitig damit 1 g 2,2'-Azobis(amidinopropan)dihydrochlorid in 30 ml Wasser innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Nach insgesamt

16

3 Stunden nach Beginn der Zuläufe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches für 2 Stunden auf 70°C erhöht. Danach wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine weiße Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 53.

Beispiel 9

In der in Beispiel 10 angegebenen Apparatur wurden 110 g einer mit 4 g Kaliumoleat stabilisierten Butadien-Styrol-Dispersion mit einem Butadien-Styrol-Verhältnis von 3:1, einem Feststoffgehalt von 47 % und einer mittleren Teilchengröße von 70 nm, und 5 g 1-Vinylpyrrolidon vorgelegt und aus 70°C unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Sobald das Reaktionsgemisch diese Temperatur erreicht hatte, gab man 45 g 1-Vinylpyrrolidon in 50 ml Wasser innerhalb von 2 Stunden und getrennt davon eine Lösung von 1 g 2,2'-Azobis(amidinopropan)dihydrochlorid in 30 ml Wasser innerhalb von 3 Stunden zu. Das Reaktionsgemisch wurde nach Beendigung der Initiatorzugabe weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine weiße Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 17 %. Das Copolymerisat hatte einen K-Wert von 44.

Adsorptionstest

25 Geprüft wird das Adsorptionsverhalten der in Tabelle 1 angegebenen Polymeren am Belebtschlamm einer biologischen Kläranlage. Das Polymer wird jeweils in einer wäßrigen Belebtschlamm suspension gelöst. Die Konzentration des Polymers beträgt mindestens 30 100 mg/l, bezogen auf den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (DOC). Die Belebtschlammkonzentration beträgt 1 g/l, bezogen auf das Trockengewicht. Nach 48 h wird der DOC nach Absetzen des Schlammes in der überstehenden Lösung gemessen. Feine Belebtschlammteilchen werden vor der DOC-Messung entfernt.

35

$$\text{Eliminationsgrad in \%} = \frac{\text{DOC (Ausgangswert)} - \text{DOC (Endwert)}}{\text{DOC (Ausgangswert)}} \times 100$$

40

45

17

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle 1

5	Polymer hergestellt nach Beispiel	Eliminationsgrad
	4	53
	Copolymer 1	37
	8	59
10	9	41
	Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 30)	< 5

Die Beispiele belegen, daß die erfindungsgemäßen Polymere ein deutlich verbessertes Eliminationsverhalten am Klärschlamm als Polyvinylpyrrolidon aufweisen.

Anwendungstechnische Beispiele

Waschversuche

Zur Prüfung der Wirksamkeit wurde weißes Prüfgewebe gemeinsam mit eingefärbten Textilproben aus Baumwolle im Launderometer gewaschen. Die Messung der aufgetretenen Farbstoffübertragung erfolgte photometrisch. Aus den an den einzelnen Prüfgeweben gemessenen Remissionswerten wurden die jeweiligen Farbstärken bestimmt, aus denen sich die Wirksamkeit der Polymeren ableiten läßt. Eine Wirksamkeit von 100 % bedeutet, daß das Testergewebe seine ursprüngliche Farbstärke beibehielt, es also nicht angefärbt wurde. Eine Wirksamkeit von 0 % wird bei einem Prüfgewebe ermittelt, das die gleiche Farbstärke aufweist wie ein Prüflappen, der ohne Zusatz eines farbstoffübertragungsverhindernden Additivs gewaschen wurde.

Die Textilproben wurden mit folgenden Farbstoffen gefärbt:

C.I. Direkt Schwarz 51 (constitution number 27720), C.I. Direkt Blau 218 (24401), C.I. Direkt Rot 79 (29065), C.I. Direkt Schwarz 22 (35435), C.I. Direkt Blau 71 (34140), C.I. Reaktiv Schwarz 5 (20505).

40

45

18

Waschbedingungen

Waschgerät	Launderometer
Waschzyklen	1
5 Temperatur	60°C
Waschdauer	30 min
Wasserhärte	3 mmol Ca ²⁺ , Mg ²⁺ (4:1)/l
Prüfgewebe	Baumwolle
Flottenverhältnis	1 : 50
10 Flottenmenge	250 ml
Waschmittelkonzentration	7,0 g/l

Waschmittelzusammensetzung [%]

15 Zeolith A	20
Natriumcarbonat	11
Dodecylbenzolsulfonat	5
Seife	1,3
C ₁₃ /C ₁₅ - Oxoalkohol x 7 Ethylenoxid-Einheiten	3,9
20 Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisat 70/30, Na-Salz, MG = 70000	2,7
Na-Carboxymethylcellulose	0,4
Wasser	7,0
Polymer gemäß Tabelle 2	1,0
25 Natriumsulfat	auf 100

30

35

40

45

Tabelle 2

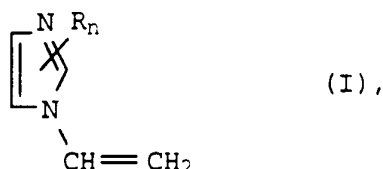
Polymer hergestellt nach Beispiel:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Copolymerisat				Ver- gleichs- beispiel 1
										1	2	3	4	
Direkt Schwarz 51	31,1	30,4	33,7	32,8	26,2	24,9	35,7	27,7	30,1	25,7	29,3	26,5	25,8	10,8
Direkt Blau 218	29,4	34,4	30,5	89,0	23,2	34,8	38,2	32,0	22,7	18,5	31,2	24,2	28,9	10,8
Direkt Rot 79	78,8	84,0	80,6	85,2	71,8	73,3	82,2	78,6	68,2	69,6	70,3	69,3	64,1	31,2
Direkt Schwarz 22	76,6	79,3	81,0	80,9	74,3	71,1	82,3	73,4	71,1	79,5	78,4	75,8	68,6	27,8
Direkt Blau 71	96,9	97,2	97,1	97,5	90,7	91,7	97,6	96,1	91,9	93,8	92,7	91,2	91,7	43,6

Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polymeren eine deutlich höhere Wirksamkeit als vergleichbare Polymere mit einem ähnlichen Anteil einer wenig wasserlöslichen Komponente, wie z.B. Vergleichsbeispiel 1, besitzen.

Patentansprüche

1. Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch
 5 initiierte Copolymerisation von Mischungen aus
- (a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazolen der
 Formel (I)

10



15

in der $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und
 $n = 1$ bis 3,

20

deren Gemische sowie Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon
 und/oder 1-Vinylimidazolen der Formel I, die bis zu
 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere
 enthalten, und

25

- (b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlöslichen Polymeren, die
 mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung
 und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten.

30

2. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten nach
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

35

- (a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazole der
 Formel I, deren Gemische oder Mischungen aus 1-Vinyl-
 pyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen, die bis zu
 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere
 enthalten, und

40

- (b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlösliche Polymere, die mindestens
 eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine
 Mercaptogruppe im Molekül enthalten,

45

in Wasser, Alkoholen, Estern oder Ketonen mit Siedepunkten
 von jeweils unterhalb von 135°C oder Mischungen der genannten
 Lösemittel in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren sowie
 gegebenenfalls von Schutzkolloiden und Tensiden copoly-
 merisiert.

21

3. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 und von Copolymerisaten aus
- 5 (a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (b) 5 bis 80 Gew.-% Styrol
- 10 als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.
4. Waschmittel auf Basis von Tensiden und gegebenenfalls Buildern sowie anderen üblichen Bestandteilen, dadurch
- 15 gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisats nach Anspruch 1 oder eines Copolymerisats aus
- 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 20 - 5 bis 80 Gew.-% Styrol
- enthalten.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Waschmitteln

5 Zusammenfassung

Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Mischungen aus

10 (a) 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazolen

sowie Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon und/oder 1-Vinylimidazolen, die bis zu 20 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten können und

15

(b) 5 bis 80 Gew.-% wasserunlöslichen Polymeren, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und/oder eine Mercaptogruppe im Molekül enthalten, Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate durch Copolymerisieren der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) in den oben angegebenen Mengen in Wasser, Alkoholen, Estern oder Ketonen in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren und Verwendung der so erhältlichen Copolymerisate sowie von Copolymerisaten aus

20

25 - 20 bis 95 Gew.-% 1-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus 1-Vinylpyrrolidon mit bis zu 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

- 10 bis 80 Gew.-% Styrol

30

als Zusatz zu Waschmitteln zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs und Waschmittel, die die genannten Copolymerisate enthalten.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/03598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C08F226/06 C11D3/37 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US,A,5 247 040 (D.R.AMICK) 21 September 1993	1,2
X	& CA,A,2 071 401 (ROHM & HAAS CO.) 28 December 1992 see claim 1 see column 3, line 37 - column 3, line 55 see column 5, line 26 - column 5, line 28	1,2
A	DE,A,28 14 287 (HENKEL) 11 October 1979 cited in the application	
A	DE,A,22 32 353 (PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER) 18 January 1973 cited in the application	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- | | |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search

6 April 1994

Date of mailing of the international search report

18.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5247040	21-09-93	AU-A- 1827492	07-01-93
		CA-A- 2071401	28-12-92
		CN-A- 1068124	20-01-93
		EP-A- 0520668	30-12-92
		JP-A- 5186542	27-07-93
CA-A-2071401	28-12-92	US-A- 5247040	21-09-93
		AU-A- 1827492	07-01-93
		CN-A- 1068124	20-01-93
		EP-A- 0520668	30-12-92
		JP-A- 5186542	27-07-93
DE-A-2814287	11-10-79	NONE	
DE-A-2232353	18-01-73	BE-A- 785653	02-01-73
		CA-A- 994635	10-08-76
		CH-A- 579142	31-08-76
		FR-A, B 2144721	16-02-73
		GB-A- 1348212	13-03-74
		LU-A- 63458	23-01-73
		NL-A- 7209130	04-01-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03598

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C08F226/06 C11D3/37 C11D3/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C08F C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US,A,5 247 040 (D.R.AMICK) 21. September 1993	1,2
X	& CA,A,2 071 401 (ROHM & HAAS CO.) 28. Dezember 1992 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 55 siehe Spalte 5, Zeile 26 - Spalte 5, Zeile 28	1,2
A	DE,A,28 14 287 (HENKEL) 11. Oktober 1979 in der Anmeldung erwähnt	
A	DE,A,22 32 353 (PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER) 18. Januar 1973 in der Anmeldung erwähnt	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. April 1994		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18. 04. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03598

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5247040	21-09-93	AU-A- 1827492	07-01-93
		CA-A- 2071401	28-12-92
		CN-A- 1068124	20-01-93
		EP-A- 0520668	30-12-92
		JP-A- 5186542	27-07-93

CA-A-2071401	28-12-92	US-A- 5247040	21-09-93
		AU-A- 1827492	07-01-93
		CN-A- 1068124	20-01-93
		EP-A- 0520668	30-12-92
		JP-A- 5186542	27-07-93

DE-A-2814287	11-10-79	KEINE	

DE-A-2232353	18-01-73	BE-A- 785653	02-01-73
		CA-A- 994635	10-08-76
		CH-A- 579142	31-08-76
		FR-A, B 2144721	16-02-73
		GB-A- 1348212	13-03-74
		LU-A- 63458	23-01-73
		NL-A- 7209130	04-01-73
