



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

 Internationales Büro

 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C11D 3/37, 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/45517 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Dezember 1997 (04.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02680 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Mai 1997 (26.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 21 509.9 29. Mai 1996 (29.05.96) DE	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). STEIN, Stefan [DE/DE]; Albert-Einstein-Strasse 12, D-55291 Saulheim (DE). FUNHOFF, Angelika [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). LUX, Jürgen, Alfred [DE/DE]; Rohrweiherweg 10, D-67150 Niederkirchen (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE COPOLYMERS CONTAINING N-VINYL IMIDAZOLE UNITS AS COLOUR TRANSFER INHIBITORS IN DETERGENTS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN, N-VINYLMIDAZOL-EINHEITEN ENTHALTENDEN COPOLYMERISATEN ALS FARBÜBERTRAGUNGSINHIBITOREN IN WASCHMITTELN (57) Abstract The use of water-soluble copolymers which contain (a) 5 to 20 mol % N-vinyl imidazole or 4-vinyl pyridine-N-oxide, (b) 95 to 50 mol % N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl oxazolidone, methyl-N-vinyl imidazole or their mixtures and (c) 0 to 30 mol % of other monoethylenically unsaturated monomers, incorporated by polymerization, and have a mean molar mass M_w of over 50,000, as colour transfer inhibitors in detergents. (57) Zusammenfassung Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die (a) 5 bis 20 Mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid, (b) 95 bis 50 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidon, Methyl-N-vinylimidazol oder deren Mischungen und (c) 0 bis 30 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, und eine mittlere Molmasse M_w von mehr als 50000 haben, als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von wasserlöslichen, N-Vinylimidazol-Einheiten enthaltenden Copolymerisaten als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten auf Basis von N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.

Aus der DE-A-2 814 287 sind Waschmittel bekannt, die 0,1 bis 10 Gew.-% an einem in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Homo- oder Copolymeren des N-Vinylimidazols als Verfärbungsinhibierenden Zusatz enthalten. Die Copolymerisate enthalten mindestens 25 Mol-% N-Vinylimidazol einpolymerisiert.

Aus der EP-A-0 635 565 sind Waschmittelformulierungen bekannt, die Copolymerisate aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von 5000 bis 50000 enthalten. Der Gehalt an N-Vinylimidazol in den Copolymerisaten beträgt mindestens 20 Mol-%. Gemäß der Lehre der EP-A-0 635 566 werden die vorstehend genannten Copolymerisate als Farbübertragungsinhibitor in Waschmitteln verwendet, deren Tensidsystem frei von Alkylbenzolsulfonaten ist. Die Waschmittel können gegebenenfalls Cellulasen oder Peroxidasen als Enzym enthalten.

Die bekannten niedermolekularen Farbübertragungsinhibitoren mit Vinylimidazolgehalten über 20 % zeigen beim Waschen von gefärbten Textilien neben dem gewünschten Effekt der Farbübertragungsinhibierung eine störende farbablösende Wirkung. Außerdem beeinträchtigen hohe Anteile an anionischen Tensiden und an Polycarboxylaten in Waschmitteln die Wirksamkeit der bekannten Farbübertragungsinhibitoren.

35

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für den Einsatz in Waschmitteln Farbübertragungsinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die beim Waschen von gefärbtem Textilgut gegenüber den bekannten Farbübertragungsinhibitoren eine geringere farbablösende Wirkung auf die gefärbten Textilien haben und deren Wirksamkeit von anionischen Tensiden und Polycarboxylaten nicht in dem Maße herabgesetzt wird, wie dies bei den bekannten Farbübertragungsinhibitoren der Fall ist.

45 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die

2

(a) 5 bis 20 mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid,

(b) 95 bis 50 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidon, Methyl-N-vinylimidazol oder deren Mischungen und

5

(c) 0 bis 30 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe von a), b) und c) in Mol-% immer 100 beträgt, und die eine mittlere Molmasse M_w von
10 mehr als 50000 haben, als Farbübertragungsinhibitor in Waschmitteln.

Die in Betracht kommenden Copolymerisate werden mit Ausnahme der 4-Vinylpyridin-N-oxid enthaltenden Polymeren durch Copoly-
15 merisieren der diesen Copolymerisaten zugrunde liegenden Monomeren hergestellt. Verfahren dieser Art sind bekannt, vgl. beispielsweise WO-A-94/26796. Copolymerisate von 4-Vinylpyridin-N-oxid sind dadurch erhältlich, daß man 4-Vinylpyridin mit den Monomeren der Gruppen (b) und (c) copolymerisiert und anschlie-
20 bend das einpolymerisierte Vinylpyridin zu Vinylpyridin-N-oxid-Einheiten oxidiert. Vinylpyridin-N-oxid-Einheiten enthaltende Polymerisate werden beispielsweise in der WO-A-94/2578 als Farbübertragungsinhibitor in Waschmitteln beschrieben.

25 Der Gehalt der Copolymerisate an einpolymerisierten N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid-Einheiten beträgt 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 17, 5 Mol-%. Besonders bevorzugt sind 8 bis 15 Mol-% N-Vinylimidazol einpolymerisiert enthaltende Copolymerisate.

30

Die Copolymerisate enthalten als Komponente (b) 95 bis 50 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidon, Methyl-N-vinylimidazol oder Mischungen der genannten Verbindungen in einpolymerisierter Form. Man kann sowohl 2-Methyl-N-vinylimidazol als auch 4-Methyl-N-vi-
35 nylimidazol oder deren Mischungen in die Copolymerisate einpolymerisieren. Die Copolymerisate enthalten 95 bis 50, vorzugsweise 62, 5 bis 95 Mol-% mindestens einer Verbindung der Komponente (b) einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate, die

40 (a) 8 bis 15 Mol-% N-Vinylimidazol und

(b) 85 bis 92 Mol-% N-Vinylpyrrolidon

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe von (a) und (b) in
45 Mol-% immer 100 beträgt.

Die Copolymerisate können gegebenenfalls bis zu 30 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe von (a), (b) und (c) in Mol-% immer 100 beträgt.

- 5 Die Monomeren der Gruppe (c) werden zur Modifizierung der Copolymerisate aus den Komponenten (a) und (b) eingesetzt. Geeignete Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Vinylester gesättigter Carbonsäuren, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat, Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, die
- 10 sich jeweils von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen ableiten, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-n-propylester, Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid und Methacrylamid. Auch Ester von anderen mono-
- 15 ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind als Monomere der Gruppe (c) geeignet, beispielsweise Maleinsäuredimethylester.

Die mittlere Molmasse M_w der wasserlöslichen Copolymerisate beträgt mehr als 50000, beispielsweise 55000 bis 2 Mio. Bevorzugt

20 werden erfindungsgemäß Copolymerisate einer mittleren Molmasse M_w von 75000 bis 500000 eingesetzt. Die bevorzugt verwendeten Copolymerisate enthalten

(a) 5 bis 17,5 Mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid,

25

(b) 62,5 bis 95 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylloxazolidon, Methyl-N-vinylimidazol oder deren Mischungen und

(c) 0 bis 20 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere

30 einpolymerisiert, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) immer 100 beträgt. Die oben beschriebenen Copolymerisate sind in Mengen von 0,05 bis 5,0, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% in Waschmittel-

35 Textilien in der Waschflotte als Farbübertragungsinhibitor. Sie werden sowohl in Vollwaschmitteln als auch in Colorwaschmitteln eingesetzt. In farbschonenden Colorwaschmitteln sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate meistens in Mengen von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% enthalten.

40 Die Waschmittel, die die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate enthalten, können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Sie enthalten die üblicherweise verwendeten anionischen und/oder nichtionischen Tenside in Mengen

45 von 2 bis 50, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden phosphatfreie oder phosphatreduzierte Waschmittel hergestellt, die einen Phosphatgehalt von höchstens 25 Gew.-%, berech-

net als Pentanatriumtriphosphat, enthalten. Die Waschmittel können auch in Granulatform vorliegen oder als sogenannte Kompaktwaschmittel vorliegen, die eine Dichte von 500 bis 950 g/l haben.

5 Bei den Waschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nichtionische oder Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden in Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%.

10

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat,

15 Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte, ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole bzw. deren lösliche Salze.

Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol, Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkylsulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS). Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Polymeren in LAS-armen Waschmittelformulierungen mit weniger als 4 %, besonders bevorzugt in LAS-freien Formulierungen eingesetzt.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und

5

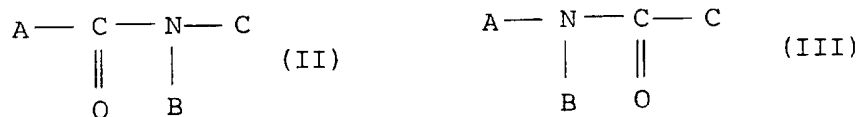
Ammoniumionen wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumionen.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur II bzw. III

25



30

wobei A ein C₆- bis C₂₂-Alkyl, B ein H oder C₁- bis C₄-Alkyl und C ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl-, B für CH₃- und C für einen C₅- oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

40

Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierte Flüssigwaschmittel enthalten außerdem einen oder mehrere anorganische Builder. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise 5 gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, US-A-4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070A und WO-A-94/24251.

10

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder

15 Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder 20 Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen 25 von 5 bis 60 Gew.-% zusammen mit den organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander in das Waschmittel eingearbeitet werden. In pulver- oder granulatförmigen Waschmitteln werden sie in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in 30 Mengen von 20 bis 50 Gew.-% zugesetzt. In strukturierten (mehrphasigen) Flüssigwaschmitteln werden anorganische Builder in Mengen bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% eingesetzt. Sie werden in den flüssigen Formulierungsbestandteilen suspendiert.

35

Die Waschmittel enthalten zusätzlich einen oder mehrere organische Cobuilder. Dabei handelt es sich um niedrigmolekulare polymere Polycarboxylate.

40 Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise

(1) Polymaleinsäuren, die durch Polymerisieren von Maleinsäureanhydrid in aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren und anschließende Hydrolyse 45 der Anhydridgruppen des Polymerisats erhältlich sind, vgl.

beispielsweise EP-A-0 451 508, EP-A-0 396 303. Die Molmasse der Polymaleinsäuren beträgt vorzugsweise 800 bis 5000.

- (2) Copolymere ungesättigter C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, wobei als
5 Comonomere
- i) monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure,
10
- ii) C₂- bis C₂₂-Monoolefine, Vinylalkylether mit C₁- bis C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon, bevorzugt C₂- bis C₆- α -Olefine, Vinylalkylether mit C₁- bis
15 C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat, Hydroxyalkylacrylate, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxy-n-propylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat oder Hydroxyisopropylacrylat,
20
- iii) (Meth)acrylester von einwertigen C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol
25
- in Betracht kommen. Als ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure. Die Copolymerisate können die Monomeren der Gruppe
30
- i) in Mengen bis zu 95 %,
ii) in Mengen bis zu 60 % und
iii) in Mengen bis zu 20 %
35
- einpolymerisiert enthalten. Die Copolymeren können Einheiten von 2, 3, 4 oder gegebenenfalls auch 5 verschiedenen Monomeren enthalten.
- 40 Falls die Polymeren der Gruppe ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkoholeinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A-3 887 806 sowie DE-A-4 313 909 bekannt.
- 45 Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich vorzugsweise

- 5 - Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 und Molmassen von vorzugsweise bis zu 10 000. Besonders bevorzugt sind solche Copolymerisate, die Molmassen M_w von 1000 bis 6000 haben.
- 10 - Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1 - bis C_3 -Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis 80:20 variieren kann, und - besonders bevorzugt -
- 15 - Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann. Die Molmassen M_w der Terpolymerisate betragen vorzugsweise bis zu 10.000, insbesondere 1000 bis 7000.
- 20 - Copolymere von Maleinsäure mit C_2 - bis C_8 - α -Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere aus Maleinsäure und Ethylen, Propylen, Isobuten oder Diisobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind. Die Molmassen M_w dieser Polymerisate liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 7000.
- 25
- 30 (3) Pffropfpolymerisate ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlehydrate bzw. hydrierte Kohlehydrate, vgl. US-A-5 227 446, DE-A-4 415 623, und DE-A-4 313 909.
- 35 Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die beispielsweise in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pffropfende
- 40 Komponente, aufgepfropft werden. Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pffropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomeren der Gruppen ii) und iii)
- 45 sowie Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Natriumvinylsulfonat.

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin sowie Zucker, z.B. Glucose, geeignet sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen bis zu $M_w = 5000$ wie z.B. Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymeren, alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - bis C_{22} -Alkohole, vgl. US-A-4,746,456.

Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt. Die Molmassen M_w der Pfropfpolymerisate betragen vorzugsweise bis zu 10.000 und insbesondere 1000 bis 7000.

(4) Polyglyoxylsäure vgl. beispielsweise EP-B-0 001 004, US-A-5,399,286, DE-A-4 106 355 und EP-A-0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Die Polymeren haben vorzugsweise Molmassen M_w bis zu 10.000, insbesondere von 1000 bis 7000.

(5) Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren vgl. beispielsweise EP-A-0 454 126, EP-B-0 511 037, WO-A-94/01486 und EP-A-0 581 452.

Vorzugsweise verwendet man Polyasparaginsäure bzw. Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - bis C_{25} -Mono- oder Dicarbonsäuren, C_4 - bis C_{25} -Mono- oder Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte mit C_6 - bis C_{22} -Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - bis C_{22} -Mono- oder Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt sind solche modifizierten Polyasparaginsäuren, die durch Kondensieren von Asparaginsäure mit 5 bis 25 Mol-%, bezogen auf Asparaginsäure, Tridecylamin oder Oleylamin und mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf Asparaginsäure, Phosphorsäure oder phosphorige Säure bei Temperaturen von 150 bis 230°C und Hydrolysieren und Neutralisieren der Cokondensate erhältlich sind. Die Molmassen M_w der Polykondensate betragen vorzugsweise bis zu 10.000 und insbesondere 1000 bis 7000.

10

- (6) Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen vgl. z.B. WO-A-93/22362 und WO-A-92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltenden Kondensate haben Molmassen M_w bis zu 10000, vorzugsweise bis zu 5000.

Die organischen Cobuilder sind in den pulver- oder granulatförmigen sowie in den strukturierten flüssigen Waschmittelformulierungen in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% zusammen mit anorganischen Buildern enthalten. In flüssigen Waschmittelformulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 7,5 Gew.-% enthalten.

15

Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel enthalten außerdem ein Bleichsystem bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator.

20

Geeignete Bleichmittel sind Perborate und Percarbonate in Form ihrer Alkali- insbesondere ihrer Na-Salze. Sie sind in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% in den Formulierungen enthalten. Weitere geeignete Bleichmittel sind anorganische und organische Persäuren in Form ihrer Alkali- oder Magnesiumsalze oder teilweise auch in Form der freien Säuren. Beispiele für geeignete organische Percarbonsäuren bzw. -Salze sind z.B. Mg-Monoperphthalat, Phthalimidopercaprone Säure und Dodecan-1,10-dipersäure. Beispiel für ein anorganisches Persäuresalz ist Kaliumperoxomonosulfat (Oxon).

Geeignete Bleichaktivatoren sind z.B.

- Acylamine wie Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril, N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethylharnstoff und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam und Benzoylcaprolactam
- substituierte Phenolester von Carbonsäuren wie z.B. Na-acetoxybenzolsulfonat, Na-octanoyloxybenzolsulfonat und Na-nonyloxybenzolsulfonat
- acylierte Zucker wie z.B. Pentaacetylglucose

11

- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenyl-antranil

- Enolester wie z.B. Isopropenylacetat

5

- Oximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim

- Carbonsäureanhydride, wie z.B. Phthalsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid.

10

Vorzugsweise werden Tetraacetylethylendiamin und Na-nonanoyloxybenzolsulfonate als Bleichaktivatoren eingesetzt. Die Bleichaktivatoren werden Vollwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 6,0 Gew.-% zugesetzt.

15

Geeignete Bleichkatalysatoren sind quaternisierte Imine und Sulfonimine wie sie in US-A-5 360 568, US-A-5 360 569 und EP-A-0 453 003 beschrieben sind und Mn-Komplexe, vgl. z.B.

20 WO-A-94/21777. Falls Bleichkatalysatoren in den Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, sind sie darin in Mengen bis zu 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, im Falle der sehr aktiven Mangankomplexe in Mengen bis zu 0,1 Gew.% enthalten.

25 Die Waschmittel enthalten vorzugsweise ein Enzymsystem. Dabei handelt es sich um üblicherweise in Waschmitteln eingesetzte Proteasen, Lipasen, Amylasen sowie Cellulasen. Das Enzymsystem kann auf ein einzelnes Enzym beschränkt sein oder eine Kombination verschiedener Enzyme beinhalten. Von den handelsüblichen Enzymen werden den Waschmitteln in der Regel Mengen von 0,1 bis 30 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist 35 z.B. Celluzym (Hersteller Novo Nordisk).

Die Waschmittel enthalten außerdem vorzugsweise Soil-release Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren. Dabei handelt es sich z.B. um

40

- Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren. Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder 45 oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039,

GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984,
EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020.

Weitere geeignete Soil-release Polymere sind amphiphile Ppropf-
5 oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylen-
oxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299,
US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126 oder modifi-
zierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropyl-
cellulose oder Carboxymethylcellulose.

10

Vergrauungsinhibitoren und Soil-release Polymere sind in den
Waschmittelformulierungen zu 0 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu
0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-%
enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-release Polymere sind die
15 aus der US-A-4 746 456 bekannten Ppropfpolymeren von Vinylacetat
auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichts-
verhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylen-
terephthalat/polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis
25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit
20 Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Poly-
ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1
und die aus der DE-A-4 403 866 bekannten Blockpolykondensate, die
Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Mol-
masse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder
25 Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromati-
schen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese
amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis
25000.

30 Die erfindungsgemäß als Farbübertragungsinhibitor in Waschmitteln
zu verwendenden Copolymerisate werden vorzugsweise in solchen
Waschmitteln eingesetzt, deren Tensidsystem frei von Alkylbenzol-
sulfonaten ist. Im Gegensatz zu den aus der EP-A-635 565 bekann-
ten Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit
35 einem Gehalt an einpolymerisiertem N-Vinylimidazol von mindestens
20 % ist die Wirkung von Enzymen, insbesondere Proteasen und Cel-
lulosen, in Waschmitteln, die die erfindungsgemäß zu verwendenden
Copolymerisate enthalten, überraschenderweise verbessert. Die
erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate werden daher mit
40 Vorteil in Waschmittel eingesetzt, die Enzyme enthalten. Die
erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate haben überraschen-
derweise trotz der niedrigeren Anteile an Vinylimidazol oder
4-Vinylpyridin-N-oxid-Einheiten eine sehr gute Farbübertragungs-
inhibierende Wirkung, die diejenige von Homopolymerisaten aus
45 Vinylpyrrolidon oder Vinyloxazolidon deutlich übertrifft. Es war
ferner nicht vorher zu sehen, daß hohe Anteile an anionischen
Tensiden und Polycarboxylaten in Waschmitteln die Wirksamkeit der

erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate nicht oder nicht so stark beeinträchtigen, wie die Wirksamkeit der bekannten Copolymerisate aus Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon. Ein weiterer überraschender Vorteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate ist ihre geringere farbablösende Wirkung im Vergleich zu den bekannten Copolymerisaten aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon mit einem höheren Gehalt an N-Vinylimidazol, insbesondere solchen mit Molmassen unter 50.000.

- 10 Die Molmassen M_w wurden bestimmt durch Lichtstreuung. Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

Herstellung der Polymeren

15

Polymer 1

- 360 g N-Vinylpyrrolidon (VP), 40 g N-Vinylimidazol (VI) werden in 930 g Wasser gelöst. Durch diese Mischung leitet man Stickstoff, um sie weitgehend von Sauerstoff zu befreien. Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 85°C geheizt. Zu dieser Mischung gibt man innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 8 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 50 ml i-Propanol zu. Im gleichen Zeitraum wird parallel eine 4 gew.-%ige wäßrige Lösung von 2-Mercaptoethanol zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei 85°C gerührt. Danach senkt man die Temperatur auf 60°C und gibt gleichzeitig 4 g einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid und eine Lösung von 2,8 g Natriumbisulfit in 50 g Wasser hinzu. Jetzt wird eine weitere Stunde bei 60°C gerührt.
- 30 Abschließend wird durch Wasserdampfdestillation desodoriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 395,7 g eines farblosen Pulvers. Die mittlere Molmasse M_w des Copolymerisats beträgt 84.000.

Polymer 2

35

- 340 g N-Vinylpyrrolidon, 60 g N-Vinylimidazol werden in 930 g Wasser gelöst. Durch diese Mischung leitet man Stickstoff, um sie weitgehend von Sauerstoff zu befreien. Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 85°C geheizt. Zu dieser Mischung gibt man innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) in 50 ml i-Propanol zu. Anschließend wird eine Stunde bei 85°C gerührt. Danach senkt man die Temperatur auf 60°C und gibt gleichzeitig 4 g einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid und eine Lösung von 2,8 g Natriumbisulfit in 50 g Wasser hinzu. Jetzt wird eine weitere Stunde bei 60°C gerührt. Abschließend wird durch Wasserdampfdestillation desodoriert. Nach

Gefriertrocknung erhält man 392,5 g eines farblosen Pulvers. Die mittlere Molmasse M_w des Copolymerisats beträgt 900.000.

Polymer 3

5

In einem 4 l fassenden Kolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet war, wurden 3600 g Wasser und 30 g Vinylpyrrolidon vorgelegt. Durch diese Mischung leitet man Stickstoff, um Sauerstoff zu entfernen. Es wird auf 73°C aufge-
10 heizt und innerhalb von drei Stunden gibt man zwei getrennte Zulaufe zu der gerührten Reaktionsmischung.

Zulauf 1 besteht aus 24 g N-Vinylimidazol (VI) und 486 g N-Vinylpyrrolidon (VP). Zulauf 2 ist eine Lösung von 2 g 2,2'-Azo-
15 bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 25 g Wasser. Nach Zulaufende wird 2 Stunden nachpolymerisiert.

Abschließend wird wasserdampfdestilliert. Nach Gefriertrocknung erhält man 539 g eines farblosen Pulvers. Die mittlere Molmasse M_w
20 des Copolymerisats beträgt 1,5 Millionen.

Polymer 4 (Vergleich nach dem Stand der Technik)

Copolymer N-Vinylimidazol N-Vinylpyrrolidon (Gewichtsverhältnis 1:1) der Molmasse 15.000

25

Zu einer Monomerenmischung von 30 g Vinylimidazol und 30 g Vinylpyrrolidon gibt man 150 g Wasser. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Mischung unter Rühren auf 85°C aufgeheizt. Jetzt tropft man gleichzeitig eine 5 gew.-%ige i-propanolische Lösung von 1 g
30 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2,2 g 2-Mercaptoethanol, in 50 g Wasser gelöst, zu. Nach beendeter Zugabe wird zwei Stunden bei 85°C gerührt.

Danach senkt man die Temperatur auf 60°C und gibt gleichzeitig
35 0,6 g einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von t-Butylhydroperoxid und eine Lösung von 0,4 g Natriumbisulfit in 8 g Wasser hinzu. Jetzt wird eine weitere Stunde bei 60°C gerührt. Abschließend wird durch Wasserdampfdestillation desodoriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 58,6 g eines farblosen Pulvers.

40

Polymer 5 (Vergleich nach dem Stand der Technik)

Polyvinylpyrrolidon-Homopolymer der Molmasse 40.000.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate wurden als Zu-
45 satz zu den in Tabelle 1 angegebenen Vollwaschmitteln eingesetzt.

Abkürzungen:

TAED	Tetraacetylenethylendiamin
NOBS	Nonanoyl-oxy-benzolsulfonsäure-Na-Salz
5 SKS-6	Schichtsilikat-Na-Salz (Hersteller Fa. Hoechst)
EO	Ethylenoxid
AS/MS (70000)	= Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer im Gewichtsverhältnis 70:30 Molmasse $M_w = 70.000$
10 AS/MS/VAc (40000)	= Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylacetat-Terpolymere im Molverhältnis 40:10:50 mit Molmasse $M_w = 40.000$
Sokalan [®] HP 22	handelsübliches Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol (Soil-release Polymer)

15

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung von Colorwaschmitteln angegeben, die erfindungsgemäß zu verwendende Copolymerisate enthalten.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
5	Polymer 1	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5
	AS/MS (70000)	6,0	5,0	3,5			8,5
	Oligomaleinsäure				4,5	7,5	
	Na-Laurylsulfat		8,6	12,5		15,5	
	lineares Alkylbenzolsulfonat Na-Salz		1,7				7,5
10	sulfatiertes Fettalkoholethoxylat				7,5		
	Seife	2,8		3,0	1,5	1,5	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*3 EO					1,5	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*7 EO	6,7		6,0	13,5	4,0	7,5
15	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*10 EO		6,3				
	Laurylalkohol*13 EO				2,0		5,0
	Zeolit A	28	55	35		37	18
	Zeolit P				36		
20	SKS-6			12			
	Na-Disilikat	4,5			0,5	4,5	
	Mg-Silikat	1,0		1,0		1,0	1,0
	Natriumsulfat	24	5,8	11,5	2,0	4,5	7,5
	Natriumhydrogencarbonat			6,5	6,5		
25	Natriumcarbonat	12,0	6,0			10,0	9,0
	Carboxymethylcellulose	0,6	0,5	0,6	1,0	0,6	0,6
	Sokalan [®] HP 22	1,0					0,5
	Polyethylenterephthalat/oxy- ethylenterephthalat			1,0	0,5		0,5
30	Natriumcitrat	2,0	9,0				2,5
	Protease	0,5	1,0				1,0
	Cellulase	1,0		1,0		0,8	1,0
35	Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Abkürzungen vgl. Legende zu Tabelle 1

Anwendungstechnische Prüfungen

- 40 Zur Prüfung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung wurden die Polymeren 1-3 in Waschmittel VIII im Vergleich zu einem VI/VP-Co-polymer nach dem Stand der Technik als Farbübertragungsinhibitoren geprüft. In Tabelle 3 sind die Waschbedingungen und in Tabelle 4 die Ergebnisse angegeben.

45

Weißes Baumwoll-Prüfgewebe wurde unter den in Tabelle 3 genannten Waschbedingungen und unter Zusatz des Waschmittels VIII gemäß Tabelle 2 in Gegenwart von Farbstoff gewaschen. Der Farbstoff wurde als verdünnte Lösung der fertigen Waschflotte zugesetzt.

5

Tabelle 3: Waschbedingungen (Farbübertragungsinhibierung)

	Gerät	Lauder-O-meter
10	Zyklen	1
	Dauer	30 min
	Temperatur	60°C
	Wasserhärte	3 mmol/l
15	Farbstoffeintrag	2,5 g Farbgewebe
	Prüfgewebe	2,5 g Baumwollnessel (gebleicht)
	Flottenmenge	250 ml
	Flottenverhältnis	1:50
	Waschmittel	Nr. VIII aus Tab. 2
20	Waschmittelkonzentration	5,0 g/l

Die Messung der Anfärbung des Prüfgewebes erfolgte photometrisch. Aus den an den einzelnen Prüfgeweben gemessenen Remissionswerten wurden nach dem in A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, 590-594 (1993) beschriebenen Verfahren die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen bestimmt.

25

Tabelle 4: Farbübertragungsinhibierung (Zahlenwerte sind Farbstärkeeinheiten)

30

Beispiel Nr.	Waschmittel Nr.	Farbübertragungsinhibitor	Direkt-schwarz 22	Direkt-orange 39	Direkt-schwarz 51	Direktrot 212	Direkt-blau 71	
35	1	VIII	Polymer 1	11,7	45,9	65,4	8,7	6,3
	2	VIII	Polymer 2	10,9	42,2	65,3	8,2	6,5
	3	VIII	Polymer 3	11,2	44,1	62,4	7,2	6,4
	Vergleichsbeispiel Nr.							
40	1	VIII	ohne	188	173	156	110	145
	2	VIII	Polymer 4	10,5	48,2	64,8	7,3	6,5
	3	VIII	Polymer 5	22,5	76,6	91,7	16,0	8,3

45

Die Ergebnisse mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren zeigen, daß im Falle der erfindungsgemäß zu verwendenden Farbübertragungsinhibitoren ausgezeichnete Ergebnisse bei der farbübertragungsinhibierenden Wirkung beobachtet werden.

5

Die Wirkung dieser Polymere ist deutlich höher als diejenige von reinem Polyvinylpyrrolidon (Polymer 5, Vergleichsbeispiel 3) und ist vergleichbar der Wirkung von Copolymeren mit hohen Vinylimidazolgehalten (Polymer 4, Vergleichsbeispiel 2).

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die
5
- (a) 5 bis 20 Mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid,
 - (b) 95 bis 50 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidon, Methyl-N-vinylimidazol oder deren Mischungen und
10
 - (c) 0 bis 30 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere
- 15
- einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe von (a), (b) und (c) in Mol-% immer 100 beträgt, und die eine mittlere Molmasse M_w von mehr als 50000 haben, als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln.
- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate eine mittlere Molmasse M_w von 55000 bis 2 Millionen haben.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Copolymerisate eine mittlere Molmasse M_w von 75000 bis 500000 haben.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate
30
- (a) 5 bis 17,5 Mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid,
 - (b) 62,5 bis 95 Mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidon, Methyl-N-Vinylimidazol oder deren Mischungen und
35
 - (c) 0 bis 20 Mol-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere
- 40
- einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) immer 100 beträgt.
- 45

21

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate

(a) 8 bis 15 Mol-% N-Vinylimidazol und

5

(b) 85 bis 92 Mol-% N-Vinylpyrrolidon

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe von (a) und (b) in Mol-% immer 100 beträgt.

10

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensidsystem der Waschmittel frei von Alkylbenzolsulfonaten ist.

15 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschmittel Enzyme enthalten.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/EP 97/02680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 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 6 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.
A	DE 42 35 798 A (BASF AG) 28 April 1994 see claims; example 15	1
A	EP 0 635 566 A (PROCTER & GAMBLE) 25 January 1995 cited in the application see page 3, line 2 - line 7; claims	1,6,7
E	WO 97 23592 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 3 July 1997 see page 6, line 17 - line 19; claims 1,7,9	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1997

Date of mailing of the international search report

10.09.97

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

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4235798 A	28-04-94	AT 154385 T	15-06-97
		DE 59306750 D	17-07-97
		WO 9410281 A	11-05-94
		EP 0665875 A	09-08-95
		ES 2102068 T	16-07-97
		JP 8502773 T	26-03-96
		US 5627151 A	06-05-97

EP 0635566 A	25-01-95	AU 7315094 A	20-02-95
		BR 9407201 A	17-09-96
		CA 2167373 A	02-02-95
		CN 1130399 A	04-09-96
		CZ 9600204 A	17-07-96
		EP 0628624 A	14-12-94
		HU 74035 A	28-10-96
		JP 9502745 T	18-03-97
		WO 9503382 A	02-02-95

WO 9723592 A	03-07-97	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/02680

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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.
A	DE 42 35 798 A (BASF AG) 28. April 1994 siehe Ansprüche; Beispiel 15 ---	1
A	EP 0 635 566 A (PROCTER & GAMBLE) 25. Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 2 - Zeile 7; Ansprüche ---	1,6,7
E	WO 97 23592 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 3. Juli 1997 siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 19; Ansprüche 1,7,9 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10. 09. 97

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4235798 A	28-04-94	AT 154385 T	15-06-97
		DE 59306750 D	17-07-97
		WO 9410281 A	11-05-94
		EP 0665875 A	09-08-95
		ES 2102068 T	16-07-97
		JP 8502773 T	26-03-96
		US 5627151 A	06-05-97

EP 0635566 A	25-01-95	AU 7315094 A	20-02-95
		BR 9407201 A	17-09-96
		CA 2167373 A	02-02-95
		CN 1130399 A	04-09-96
		CZ 9600204 A	17-07-96
		EP 0628624 A	14-12-94
		HU 74035 A	28-10-96
		JP 9502745 T	18-03-97
		WO 9503382 A	02-02-95

WO 9723592 A	03-07-97	KEINE	
