



(11) **EP 2 126 020 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**23.11.2011 Patentblatt 2011/47**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/00 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **07858097.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/064486**

(22) Anmeldetag: **21.12.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/077952 (03.07.2008 Gazette 2008/27)**

(54) **HYDROPHOB MODIFIZIERTE POLYALKYLENIMINE ALS FARBÜBERTRAGUNGSINHIBITOREN**

HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLYALKYLENIMINES FOR USE AS DYE TRANSFER INHIBITORS

POLYALKYLÈNEIMINES MODIFIÉES HYDROPHOBIQUEMENT COMME INHIBITEURS DU TRANSFERT DE COULEURS

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR**

- **BECKER, Heike**  
**68163 Mannheim (DE)**
- **BAUR, Richard**  
**67112 Mutterstadt (DE)**
- **NORDMANN, Gero**  
**69120 Heidelberg (DE)**

(30) Priorität: **22.12.2006 EP 06127179**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.12.2009 Patentblatt 2009/49**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 068 232 EP-A- 0 158 260**  
**EP-A- 1 020 513 EP-A- 1 621 604**  
**WO-A-02/33040 WO-A-94/02578**  
**WO-A-97/42291 WO-A-2007/083335**

(73) Patentinhaber: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **DETERING, Jürgen**  
**67117 Limburgerhof (DE)**

**EP 2 126 020 B1**

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

## Beschreibung

- [0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung hydrophob modifizierter Polyalkylenimine als Farbübertragungsinhibitoren.
- 5 **[0002]** Während des Waschvorgangs werden von gefärbten Textilien oft Farbstoffmoleküle abgelöst, die wiederum auf andere Textilien aufziehen können. Um dieser unerwünschten Farbübertragung entgegenzuwirken, werden oftmals sogenannte Farbübertragungsinhibitoren eingesetzt. Hierbei handelt es sich häufig um Polymere, die Monomere mit stickstoffheterocyclischen Resten einpolymerisiert enthalten.
- 10 **[0003]** So beschreibt z. B. die DE 4235798 Copolymerisate aus 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol, 1-Vinylimidazolium-Verbindungen oder deren Mischungen; weiteren Stickstoff-haltigen, basischen ethylenisch ungesättigten Monomeren; und gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und deren Verwendung zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs.
- [0004]** Ähnliche Copolymere werden zu diesem Zweck in der DE 19621509 und der WO 98/30664 beschrieben.
- 15 **[0005]** Die in diesen Schriften beschriebenen Copolymere zeichnen sich zum Teil durch eine gute Inhibierung der Farbübertragung in Waschprozessen aus. Sie besitzen im Allgemeinen jedoch eine geringe Verträglichkeit mit den weiteren üblicherweise verwendeten Waschmittelbestandteilen. So besteht insbesondere bei Flüssigwaschmitteln die Gefahr von Unverträglichkeiten, zum Beispiel in Form von Trübungen oder Phasenseparationen.
- [0006]** Verschiedentlich wurde die Verwendung hydrophob modifizierter Polyalkylenimine in Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen beschrieben.
- 20 **[0007]** Die DE 2025829 beschreibt Umsetzungsprodukte von Fettsäureglycidylestern mit Polyethylenimininen und deren Verwendung als Textilweichmacher.
- [0008]** Die DE 2046304 beschreibt Umsetzungsprodukte von Fettsäuren oder Fettsäureestern mit Polyethylenimininen und deren Verwendung als Textilweichmacher.
- 25 **[0009]** Die DE 2165900 beschreibt Umsetzungsprodukte von Alkylglyciylethern mit Polyethylenimininen und deren Verwendung als Vergrauungsinhibitoren.
- [0010]** Die US 3,576341 beschreibt alkylierte Polyethylenimine, worin die Alkylgruppen 16 bis 30 C-Atome aufweisen, und Verwendung als Textilweichmacher.
- [0011]** Die WO 2002/095122 beschreibt die Verwendung von hydrophob modifizierten Polyethylenimininen als Antiknitteradditive für Waschmittelformulierungen.
- 30 **[0012]** Eine die Farbübertragung beim Waschen inhibierende Wirkung der hydrophob modifizierten Polyalkylenimine wird in keiner dieser Entgegenhaltungen beschrieben.
- [0013]** Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen mit einer guten farbübertragungsinhibierenden Wirkung beim Waschvorgang bereitzustellen. Diese Substanzen sollten zudem eine gute Verträglichkeit mit herkömmlichen Waschmittelbestandteilen, insbesondere bei flüssigen Waschmittelformulierungen, besitzen.
- 35 **[0014]** Diese und weitere Aufgaben werden überraschenderweise durch hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine gelöst.
- [0015]** Die Erfindung betrifft daher die Verwendung hydrophob modifizierter Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, insbesondere hydrophob modifizierter Polyethylenimine als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmittelzusammensetzungen für Textilien.
- 40 **[0016]** Unter hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine versteht man hier und im Folgenden Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, worin die Wasserstoffatome der primären und sekundären Aminogruppen teilweise oder vollständig durch lineare oder verzweigte aliphatische, gesättigte oder ungesättigten Kohlenwasserstoff-Reste wie Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl- oder Hydroxyalkylreste ersetzt sind. Die Kohlenwasserstoffreste weisen in der Regel wenigstens 8, z.B. 8 bis 30 C-Atome, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atome, insbesondere 10 bis 18 C-Atome auf.
- 45 **[0017]** Die Kohlenwasserstoffreste können, abhängig von dem jeweils verwendeten Hydrophobierungsmittel, direkt oder über eine funktionelle Gruppe, z.B. über eine Carbonylgruppe (\*-C(=O)-#), über eine Oxycarbonylgruppe (\*-O-C(=O)-#), über eine Aminocarbonylgruppe (\*-NH-C(=O)-#), über eine Carbonyloxyhydroxypropylgruppe (\*-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-#), über eine 2-Oxycarbonylethylencarbonylgruppe (\*-CH(COOH)-CH<sub>2</sub>-CO-#) oder über einen Rest der Formel \*-CH<sub>2</sub>-C(=O)-CH\*-C(=O)-# mit dem Stickstoffatom des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins verknüpft sein (\* stellt in den oben angegebenen Formeln die Verknüpfung mit dem Kohlenwasserstoffrest und # die Verknüpfung mit dem Stickstoffatom des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins dar). Der Kohlenwasserstoffrest kann mit dem Stickstoff des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins auch eine Aldimin- oder Ketimino-Gruppe bilden oder mit 2-Stickstoffatomen des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins über das Kohlenstoffatom einer cyclischen Amidin-Gruppe verknüpft sein.
- 50 **[0018]** Bevorzugt sind solche hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, worin der Kohlenwasserstoffrest direkt oder über eine Carbonylgruppe mit einem Stickstoffatom des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins verknüpft ist, wobei letzteres besonders bevorzugt ist.
- 55 **[0019]** Bevorzugt sind die Kohlenwasserstoffreste linear. Bevorzugt sind die Kohlenwasserstoffreste gesättigt.
- [0020]** Dementsprechend liegen die Kohlenwasserstoffreste in den bevorzugten hydrophob modifizierten Poly-

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyleniminen in Form von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcarbonyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylcarbonyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkadienyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkadienyl-carbonyl- und/oder Hydroxy-C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkylgruppen, insbesondere in Form von C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylcarbonyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenylcarbonyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkadienyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkadienylcarbonyl- und/oder Hydroxy-C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-alkylgruppen, besonders bevorzugt in Form C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylcarbonyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkadienyl-, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkadienylcarbonyl- und/oder Hydroxy-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylgruppen vor, wobei die Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl-Reste der vorgenannten Gruppen vorzugsweise linear sind.

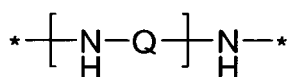
**[0021]** In den besonders bevorzugten hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyleniminen liegen die Kohlenwasserstoffreste in Form von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcarbonyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl-carbonylgruppen, insbesondere in Form von C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylcarbonyl oder C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenylcarbonylgruppen und speziell in Form von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl oder C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylcarbonylgruppen vor, wobei die Alkyl- und Alkenyl-Reste der vorgenannten Gruppen vorzugsweise linear sind.

**[0022]** Bevorzugt sind weiterhin solche hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, worin wenigstens 10 mol-%, insbesondere wenigstens 15 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 20 mol-%, z.B. 5 bis 80 mol-%, insbesondere 15 bis 70 mol-% und speziell 20 bis 60 mol-% der Stickstoffatome des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins einen Kohlenwasserstoffrest tragen.

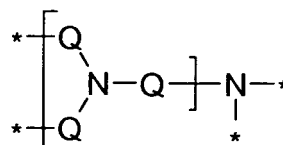
**[0023]** Dementsprechend macht der Anteil der Kohlenwasserstoffreste vorzugsweise 25 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-% und speziell 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins aus.

**[0024]** Das gewichtsmittlere Molekulargewicht Mw erfindungsgemäß geeigneter, hydrophob modifizierter Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine liegt typischerweise im Bereich von 1000 bis 1000000 Dalton. Für die erfindungsgemäße Verwendung hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 300000 Dalton und insbesondere im Bereich von 6000 bis 200000 Dalton aufweist. Die hier angegebenen Molekulargewichte beziehen sich auf die mittels dynamischer Lichtstreuung angegebenen, an verdünnten wässrigen Lösungen bei 25°C gemessenen Molekulargewichte, die dem gewichtsmittleren Molekulargewicht entsprechen.

**[0025]** Die erfindungsgemäß verwendeten hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, insbesondere die hydrophob modifizierten Polyethylenimine können, bezogen auf das ihnen zugrundeliegende Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin linear oder verzweigt sein, wobei solche bevorzugt sind, die im Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin-Teil verzweigt sind. Während lineare Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine ausschließlich aus Wiederholungseinheiten der Formel A aufgebaut sind, worin Q für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht, weisen verzweigte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine neben den linearen Wiederholungseinheiten tertiäre Stickstoffatome gemäß der Struktureinheit B auf:



A



B

**[0026]** Bevorzugt sind solche verzweigten, hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, insbesondere verzweigte, hydrophob modifizierte Polyethylenimine, die, bezogen auf das ihnen zugrundeliegende Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin, im Mittel je Polyalkyleniminmolekül wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens 5 oder wenigstens 10 Verzweigungsstellen gemäß Formel B aufweisen. Insbesondere sind wenigstens 5%, insbesondere wenigstens 10 und besonders bevorzugt wenigstens 15 %, z.B. 5 bis 40 % und speziell 15 bis 35 % der Stickstoffatome des zugrundeliegenden Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins tertiäre Stickstoffatome.

**[0027]** Insbesondere bei höheren Verzweigungsgraden, i.e. wenn wenigstens 10 %, insbesondere wenigstens 15 %, z.B. 10 bis 40 %, insbesondere 15 bis 35 % der Stickstoffatome des zugrundeliegende Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins tertiäre Stickstoffatome sind, weisen die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine eine Kern-Schale ähnliche Struktur auf, wobei die Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin-Teile den Kern bilden und die hydrophoben Reste die Schale bilden.

**[0028]** Die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine können unvernetzt oder vernetzt vorliegen, und neben der hydrophoben Modifizierung quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonaten, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylencarbonaten oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren modifiziert sein.

**[0029]** Bevorzugt sind die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine unvernetzt.

**[0030]** Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine neben der hydrophoben Modifizierung keine weitere Modifizierung auf.

**[0031]** Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die hydrophob modifizieren Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine neben der hydrophoben Modifizierung quaternisiert. Derartige quaternisierten hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine weisen vorzugsweise keine weitere Modifizierung auf. Der Quaternisierungsgrad, d.h. die Anzahl quaternisierter Stickstoffatome, bezogen auf die Gesamtmenge der Stickstoffatome des hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, beträgt vorzugsweise nicht mehr als 80 mol-%, insbesondere nicht mehr als 50 mol-%, z.B. 1 bis 80 mol-%, insbesondere 5 bis 50 mol-%, bezogen auf die Stickstoffatome des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins.

**[0032]** Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine sind teilweise aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt oder können analog zu den dort beschriebenen Methoden hergestellt werden. In der Regel stellt man hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine durch polymeranaloge Umsetzung nicht-modifizierter Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine mit einem Hydrophobierungsmittel her. Demensprechend betrifft eine Ausführungsform der Erfindung die Verwendung eines hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, das durch ein Verfahren erhältlich ist, welches die Umsetzung eines nicht-modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, insbesondere eines nicht-modifizierten, verzweigten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, und speziell eines nicht-modifizierten, verzweigten Polyethylenimins, mit einem Hydrophobierungsmittel umfasst.

**[0033]** Beispiele für geeignete Hydrophobierungsmittel sind:

i) langkettige, lineare oder verzweigte Carbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, wie Caprylsäure, Pelargonsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure und deren Gemischen, bevorzugt Laurinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, oder deren Amid-bildenden Derivate wie Säurechloride, Ester oder Anhydride der genannten Carbonsäuren und deren Gemische,

ii) lineare oder verzweigte Alkylhalogenide mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Octylchlorid, Nonylchlorid, Decylchlorid, Dodecylchlorid, Tetradecylchlorid, Hexadecylchlorid, Octadecylchlorid und deren Gemische,

iii) Alkylepoxide mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Hexadecenyloxid, Dodecenyloxid und Octadecenyloxid und deren Gemische,

iv) Alkylketen-Dimere mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Laurylketen-, Palmitylketen-, Stearylketen- und Oleylketen-Dimeren und deren Gemische,

v) cyclische Dicarbonsäureanhydride, insbesondere alky-substituierte Bernsteinsäureanhydride mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Tetradecylnbernsteinsäureanhydrid, Hexadecenylnbernsteinsäureanhydrid und deren Gemische,

vi) Alkylisocyanate mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Octadecylisocyanat und deren Gemische,

vii) Chlorameisensäureester von linearen oder verzweigten Alkanolen oder Alkenolen mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen und deren Gemische sowie

viii) lineare oder verzweigte aliphatische Aldehyde mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen sowie Dialkylketone mit insgesamt mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen in den beiden Alkylgruppen und deren Gemische.

**[0034]** Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind langkettige, lineare oder verzweigte Carbonsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest und deren amidbildende Derivate, insbesondere lineare gesättigte Carbonsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest.

**[0035]** Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind auch Alkylepoxide mit 8 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen.

**[0036]** Die unmodifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, welche den erfindungsgemäß verwendeten hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimininen zugrunde liegen, umfassen Homopolymerisate von Ethylenimin (Aziridin) und dessen höherer Homologe Propylenimin (Methylaziridin) und Butylenimine (1,2-Dimethylaziridin, 1,1-Dimethylaziridin und 1-Ethylaziridin), Copolymerisate von Ethylenimin mit dessen höheren Homologen sowie die Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen oder Polyvinylaminen mit Ethylenimin und/oder dessen höheren Homologen.

**[0037]** Geeignet sind auch die in WO 02/095122 beschriebenen Pfropfpolymerisate von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenimininen wie Ethylenimin auf Polyamidoamine oder auf Polyvinylamine. Derartige Pfropfpolymerisate weisen in der Regel einen Gewichtsanteil an C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenimininen von wenigstens 10 Gew.-%, insbesondere wenigstens 30 Gew.-%, z.B. 10 bis 90

Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des unmodifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, auf.

**[0038]** Insbesondere handelt es sich bei den unmodifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyleniminen um verzweigte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, vorzugsweise um Polyethylenimine, insbesondere um verzweigte Polyethylenimine und speziell um Homopolymerisate des Ethylenimins, die insbesondere verzweigt sind.

**[0039]** Vorzugsweise ist das zur Herstellung eingesetzte unmodifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin verzweigt, wobei bezüglich des Verzweigungsgrades das oben für hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine gilt.

**[0040]** Vorzugsweise weist das zur Herstellung eingesetzte unmodifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 200000 Dalton insbesondere im Bereich von 2000 bis 100000 Dalton auf.

**[0041]** Die Umsetzung des unmodifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins mit dem Hydrophobierungsmittel kann in Analogie zu bekannten Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Die Reaktionsbedingungen hängen naturgemäß von der Art und Funktionalität des Hydrophobierungsmittels ab.

**[0042]** Die Umsetzung kann in Substanz oder in Lösung erfolgen. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem für die Reaktion geeigneten Lösungsmittel durch. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkylbenzole wie Xylole, Toluol, Cumol, tert.-Butylbenzol und dergleichen.

**[0043]** Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden, welche die Reaktivität des Hydrophobierungsmittels gegenüber dem Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin verbessert. Die Art des Katalysators hängt in an sich bekannter Weise von der Art und Reaktivität des Hydrophobierungsmittels ab. In der Regel handelt es sich bei den Katalysatoren um Lewis- oder Brönstedt-Säuren. Häufig, z.B. im Falle der Carbonsäuren, kann man auf den Einsatz von Katalysatoren verzichten.

**[0044]** Im Falle der erfindungsgemäß bevorzugten Carbonsäuren und Carbonsäurederivate hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die bei der Reaktion entstehenden niedermolekularen Produkte (Wasser, Alkohole bzw. Chlorwasserstoff) aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Beispielsweise wird man im Falle der Carbonsäuren das gebildete Wasser vorzugsweise über ein Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Typische Schleppmittel sind Kohlenwasserstoff, insbesondere Alkylaromaten wie Toluol oder Xylole. Vorzugsweise wird man die Umsetzung dann in einem als Schleppmittel geeigneten organischen Lösungsmittel durchführen.

**[0045]** In der Regel wird man das Hydrophobierungsmittel in einer Menge einsetzen, die der gewünschten Funktionalisierung entspricht, wobei man auch das Hydrophobierungsmittel im Überschuss einsetzen kann. In soweit gilt für das Molverhältnis von Hydrophobierungsmittel zu Stickstoffatomen im unmodifizierten Polyalkylenimin das zuvor für die Funktionalisierung des hydrophobierten Polyalkylenimins gesagte analog. Insbesondere wird man das Hydrophobierungsmittel, gerechnet als die im Produkts verbleibenden Teile des Hydrophobierungsmittels (also die Menge an Hydrophobierungsmittel abzüglich etwaiger niedermolekularer Produkte wie Wasser), in einer Menge von 0,35 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, pro Gewichtsteil unmodifiziertem Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin einsetzen.

**[0046]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine quaternisiert. Dementsprechend umfasst die Herstellung der hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine zusätzlich eine Quaternisierung. Die Quaternisierung kann vor oder insbesondere nach der Hydrophobierung erfolgen.

**[0047]** Zur Quaternisierung werden insbesondere Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogenide, die in der Regel 1 bis 10 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfate, die im allgemeinen Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, eingesetzt. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B. Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen, wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Bei der Quaternisierung werden die sekundären oder insbesondere die tertiären Stickstoffatome des zugrunde liegenden Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin-Teils in quaternäre Stickstoffatome, ergo Ammoniumgruppen überführt, wodurch den hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin eine positive Gesamtladung verliehen wird.

**[0048]** Die hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine sind in der Regel wasserlöslich oder wasserdispergierbar und können in festen und flüssigen Waschmitteln und in Wäschenachbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Sie zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Verträglichkeit mit herkömmlichen Waschmittelbestandteilen aus, insbesondere mit den Bestandteilen flüssiger Waschmittelformulierungen, speziell solcher, die einen geringen Gehalt an anionischen Tensiden aufweisen.

**[0049]** Die Einarbeitung in die jeweilige Waschmittel- oder Wäschenachbehandlungsmittelformulierung erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei die hydrophob modifizierten Polyalkylenimine häufig in flüssiger, d.h. gelöster oder dispergierter Form, eingesetzt werden. Die hydrophob modifizierten Polyalkylenimine können auch in Pulver- oder Granulatform eingesetzt werden.

## EP 2 126 020 B1

**[0050]** Die Farbübertragung auf mitgewaschenes Gewebe und die damit verbundene unerwünschte Verfärbung dieser Gewebe wird wirksam inhibiert. Bereits bei Konzentrationen von 10 bis 150 ppm des hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins in der Wasch- bzw. Spülflotte werden gute bis sehr gute farbübertragungsinhibierende Effekte erzielt, die deutlich über den Referenzsubstanzen wie Polyvinylpyrrolidon liegen.

5 **[0051]** Die festen Waschmittelformulierungen enthalten insbesondere folgende Komponenten:

- 10 (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins,  
(b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,  
(c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,  
(d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und  
(e) 0,1 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfüm, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Farbschutzadditive und Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faserschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide und Konservierungsmittel, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel, Wasser,

15

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.

**[0052]** Die festen Waschmittelformulierungen können in Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Tablettenform vorliegen.

**[0053]** Die flüssigen Waschmittelformulierungen haben vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

- 20 (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins,  
(b) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,  
(c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,  
(d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,  
(e) 0,1 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfüm, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Farbschutzadditive und Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faserschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide und Konservierungsmittel, organische Lösemittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und  
(f) 0 bis 99,35 Gew.-% Wasser,

25  
30

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (f) 100 Gew.-% ergibt.

**[0054]** Die Wäschenachbehandlungsmittel, insbesondere Wäschepflegespülmittel, enthalten vorzugsweise

- 35 (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins,  
(b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,  
(c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,  
(d) 0,1 bis 30 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Silicone, andere Gleitmittel, Benetzungsmittel, filmbildende Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faserschutzadditive, weitere Farbschutzadditive und Farbübertragungsinhibitoren, Komplexbildner, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel und  
(e) 0 bis 99,75 Gew.-% Wasser,

40

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.

**[0055]** Als nichtionische Tenside (B) eignen sich dabei vor allem:

45

- Alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymere vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome;
- Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenoethoxylate, die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten;
- Alkylpolyglucoside, die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten;
- 55 - N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate, langkettige Aminoxide, Polyhydroxy (alkoxy)fettsäurederivate wie z.B. Polyhydroxyfettsäureamide, Gemin tenside sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid;

sowie ihre Mischungen.

**[0056]** Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

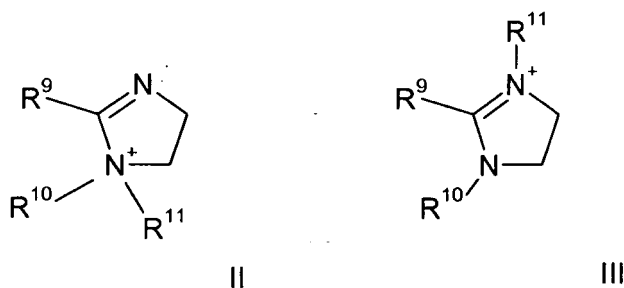
- 5 - Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C<sub>9</sub>C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat;
- 10 - Sulfatierte alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alk-oxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid;
- 15 - Lineare C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und Alkyltoluolsulfonate;
- Alkansulfonate, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate;
- Olefinsulfonate;
- Fettsäure und Fettsäureestersulfonate.
- Seifen, wie die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

sowie ihre Mischungen

**[0057]** Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind dabei z.B. Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

**[0058]** Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- 25 - C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamine;
- N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)ammoniumsalze;
- mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
- Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren verestert sind;
- 30 - Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln II oder III



in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 45 R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl;
- R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;
- R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder ein Rest R<sup>1</sup>-(CO)-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (X:-O- oder -NH-; m: 2 oder 3),

wobei mindestens ein Rest R<sup>9</sup> C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ist.

**[0059]** Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate und amphotere Imidazoliumverbindungen.

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Vorteile der hydrophob modifizierten Polyalkylenimine kommen insbesondere in solchen Waschmittelformulierungen zum tragen, die nur einen geringen Anteil an anionischen Tensiden enthalten. Vorzugsweise beträgt der Anteil anionischer Tenside, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid in der Waschmittel- bzw. Wäschenachbehandlungsmittelformulierung nicht mehr als 50 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 30 Gew.-% und speziell nicht mehr als 10 Gew.-%. Vorzugsweise macht das anionische Tensid nicht mehr als 8 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung aus.

**[0061]** Als anorganische Builder eignen sich insbesondere:

## EP 2 126 020 B1

- Kristalline und amorphe Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie vor allem Zeolithe: Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere die Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist;
- Kristalline Silikate, wie insbesondere Disilikate und Schichtsilikate, z.B.  $\delta$ - und  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Die Silikate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, bevorzugt sind die Na-, Li- und Mg-Silikate;
- Amorphe Silikate, wie Natriummetasilikat und amorphes Disilikat;
- Carbonate und Hydrogencarbonate: Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat; sowie
- Polyphosphate, wie Pentanatriumtriphosphat.

**[0062]** Als organische Cobuilder eignen sich vor allem:

- Niedermolekulare Carbonsäuren, wie Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure, z. B. Ägaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Aminopolycarbonsäuren, z.B. Nitrilotriessigsäure,  $\beta$ -Alanin-diessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoleerindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-iminoessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und Methyl- und Ethyl-glycindiessigsäure oder deren Alkalimetallsalze;
- Oligomere und polymere Carbonsäuren, wie Homopolymere von Acrylsäure und Asparaginsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Olefinen, z.B. Isobuten oder langkettigen  $\alpha$ -Olefinen, Vinyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)Acrylsäureester von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoholen und Styrol. Bevorzugt sind die Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt;
- Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ami-notri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und deren Alkalimetallsalze.

**[0063]** Geeignete Vergrauungsinhibitoren sind beispielsweise Carboxymethylcellulose und Ppropfpolymere von Vinylacetat auf Polyethylenglykol.

**[0064]** Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, wie Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat, und Percarbonsäuren, wie Phthalimidopercapronsäure.

**[0065]** Als Bleichaktivatoren eignen sich z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethyl-sulfat.

**[0066]** Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

**[0067]** Als weitere Farbübertragungsinhibitoren geeignet sind beispielsweise Homo-, Co- und Ppropfpolymere von 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymere des 4-Vinylpyridins eignen sich als Farbübertragungsinhibitoren.

**[0068]** Waschmittelinhaltsstoffe sind im übrigen allgemein bekannt. Detaillierte Beschreibungen sind z. B. in den WO-A-99/06524 und 99/04313; in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304, zu finden.

**[0069]** Anwendung von erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Poly- $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -alkylenimininen

**[0070]** Ausgewähltes Farbgewebe (EMPA 130, EMPA 132, EMPA 133 oder EMPA 134) wurde in Gegenwart von weißem Prüfgewebe aus Baumwolle und Ballastgewebe aus Baumwolle/Polyester sowie aus Polyester mit einem Waschmittel bei 60°C unter Zusatz der LCST Polymere gewaschen. Nach dem Waschgang wurden die Gewebe gespült, geschleudert und getrocknet. Um die farbübertragungsinhibierende Wirkung zu bestimmen, wurde die Anfärbung des weißen Prüfgewebes photometrisch ermittelt (Photometer: Elrepho® 2000 der Fa. Datacolor). Aus dem an dem Prüfgewebe gemessenen Remissionswerten wurde nach dem in A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, Seite 590-594 (1993) beschriebenen Verfahren die Farbstärke der Anfärbung bestimmt. Aus der Farbstärke für den Versuch mit der jeweiligen Prüfsubstanz, der Farbstärke für den Versuch ohne Prüfsubstanz und der Farbstärke des Prüfgewebes vor der Wäsche wurde die farbübertragungsinhibierende Wirkung der Prüfsubstanz gemäß der folgenden Formel in % ermittelt.



$$\text{FÜI-Wirkung [\%]} = \frac{\text{Farbstärke (ohne Polymer)} - \text{Farbstärke (mit Polymer)}}{\text{Farbstärke (ohne Polymer)} - \text{Farbstärke (vor der Wäsche)}} \times 100$$

**[0071]** Die Waschbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzung des eingesetzten Waschmittels A ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Prüfergebnisse zur Farbübertragungsinhibierung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 1

Waschbedingungen	
Waschbedingungen Hauptwaschgang	
Gerät	Laundry-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Dosierung Waschmittel	5,0 g/l Flotte Waschmittel A
Wasserhärte	3 mmol/l Ca : Mg 4 : 1
Flottenverhältnis	1 : 16
Waschtemperatur	60°C
Waschdauer	30 min
Dosierung Polymer	0,05 g/l Flotte
Farbgewebe	1 g EMPA 130 (C.I. Direct Red 83:1) 1 g EMPA 132 (C.I. Direct Black 22) 1 g EMPA 133 (C.I. Direct Blue 71) 0,5 g EMPA 134 (C.I. Direct Orange 39) (alle Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, St. Gallen, Schweiz)
Prüfgewebe	5 g Baumwollgewebe 221 (gebleicht)
Ballastgewebe	5 g Mischgewebe 768 (65 : 35 PES : BW) + 5 g Polyestergewebe 854

Tabelle 2

Zusammensetzung Waschmittel A (Flüssigwaschmittel)	
Inhaltsstoffe	[Gew.-%]
C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -Oxoalkohol x 7 EO	12
C <sub>6</sub> -Alkohol x 5 EO	5
Citronensäure	3
Propylenglykol	10
Ethanol	2
Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)	1,0
Wasser	auf 100

Mit Natronlauge auf pH 9 stellen.

**[0072]** Herstellung hydrophob modifizierter Polyethyleniminderivate:

Ausgangsstoffe:

**[0073]** Polyethylenimin A: Mw 25000 g/mol; Aminzahl: 20.14 mmol/g Verhältnis primärer:sekundärer:tertiärer Stick-

## EP 2 126 020 B1

stoffatome: 1,0:1,1:0,7, bestimmt mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR. Polyethylenimin B: Mw 5000 g/mol; Aminzahl: 9,22 mmol/g Verhältnis primärer:sekundärer:tertiärer Stickstoffatome: 1,0:1,0:0,7, bestimmt mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR.

### Polymer 1

5  
[0074] 350 g Polyethylenimin A wurden in Toluol vorgelegt (300 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Palmitinsäure (179 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (7h). Anschließend wurde Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als oranges, sehr viskoses Öl erhalten (503 g).

### Polymer 2

10  
[0075] 210 g Polyethylenimin A wurden in Toluol vorgelegt (300 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Palmitinsäure (322 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (50h). Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als oranges Wachs erhalten (501 g).

### Polymer 3

20  
[0076] 200 g Polyethylenimin A wurden in Toluol vorgelegt (700 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Palmitinsäure (502 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (30h). Es wurden 400 ml Toluol aus der Reaktionsmischung entfernt und anschließend weitere 12 h Wasser abdestilliert. Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als braunes Wachs (670 g) erhalten.

### Polymer 4

25  
[0077] 231 g Polyethylenimin A wurden vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Das C12-Epoxid (Vikolox 12; 425 g) wurde zugetropft. Es wurde anschließend 9 h bei 100°C gerührt. Es wurde ein gelbes, hochviskoses Öl erhalten (656 g).

### Polymer 5

30  
[0078] 199 g Polyethylenimin A werden in Toluol vorgelegt (400 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Dodecylsäure (396 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (30h). Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein zähes rötlichbraunes Produkt erhalten (558 g).

### Polymer 6

35  
[0079] 149 g Polyethylenimin A wurden in Toluol vorgelegt (400 ml) und auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe von Stearinsäure (424 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (30h). Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelb-hellbraunes Wachs (451 g) erhalten.

### Polymer 7

40  
[0080] 550 g Polyethylenimin B wurden in Toluol vorgelegt (500 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Palmitinsäure (258 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (3d). Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als oranges Wachs (510 g) erhalten.

### Polymer 8

45  
[0081] 434 g Polyethylenimin B wurden in Toluol vorgelegt (400 ml). Es erfolgte Aufheizen auf 100°C. Nach Zugabe von Palmitinsäure (497 g) wurde die Reaktionsmischung auf 120°C gebracht und unter Rühren das entstehende Wasser über einen Wasserauskreiser abdestilliert (3d). Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als oranges Wachs (680 g) erhalten.

Polymer 9

**[0082]** Polymer 8 (666 g) wurde auf 75 °C erwärmt. Anschließend wurde Dimethylsulfat zudosiert (71.8 g; Dosimat 2.5. ml/min). Anschließend wurde das überschüssige Dimethylsulfat unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als braune amorphe Substanz erhalten (407.5 g).

Tabelle 3: Anwendung Flüssigwaschmittel A

	FÜI-Wirkung [%]			
	EMPA 130	EMPA 132	EMPA 133	EMPA 134
Polymer 1	53,6	45,6	70,5	67,1
Polymer 2	84,3	64,7	89,1	83,1
Polymer 3	87,9	68,3	91,4	78,7
Polymer 4	66,1	30,8	80,3	68,0
Polymer 5	86,2	62,7	91,1	84,7
Polymer 6	86,9	72,9	90,9	84,7
Polymer 7	51,8	37,4	72,7	62,5
Polymer 8	85,3	63,5	90,1	75,0
Polymer 9	84,1	67,1	91,4	80,3
PEI 25000	neg. Effekt	46,1	40,2	41,7
PEI 5000	neg. Effekt	54,3	25,8	53,2
PVP*	22,9	33,7	94,0	35,8
PVP = Polyvinylpyrrolidon mit K-Wert 30 PEI 25000 = Polyethylenimin A PEI 5000 = Polyethylenimin B negativer Effekt: Polymer zeigt keine Inhibierung der Farbstoffübertragung sonder begünstigt diese. * Polyvinylpyrrolidon: Referenzsubstanz				

### Patentansprüche

- Verwendung von hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyleniminen als Farbübertragungsinhibitoren in Waschmittelzusammensetzungen für Textilien.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei im Mittel wenigstens 10 mol.-% der Stickstoffatome des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff-Rest tragen, welcher wenigstens 8 C-Atome aufweist.
- Verwendung nach Anspruch 2, wobei der Anteil der Kohlenwasserstoffreste, bezogen auf das Gesamtgewicht des Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins, 25 bis 95 Gew.-% ausmacht.
- Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Kohlenwasserstoffreste in Form von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-carbonyl, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylcarbonyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkadienyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkadienylcarbonyl- und/oder Hydroxy-C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkylgruppen vorliegen.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 300000 Dalton aufweist.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin im Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin-Teil verzweigt ist.

## EP 2 126 020 B1

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin quaternisierte Stickstoffatome aufweist.
- 5 8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin erhältlich ist durch ein Verfahren, welches die Umsetzung eines nicht-modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins mit einem Hydrophobierungsmittel umfasst.
- 10 9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Hydrophobierungsmittel ausgewählt ist unter gesättigten, ein oder mehrfach ungesättigten aliphatischen C<sub>9</sub>-C<sub>31</sub>-Carbonsäuren, deren Amid-bildenden Derivaten und C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylenoxiden.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Hydrophobierungsmittel, gerechnet als die im Produkt verbleibenden Teile des Hydrophobierungsmittels, in einer Menge von 0,35 bis 20 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil unmodifiziertem Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin eingesetzt wird.
- 20 11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Herstellung des hydrophob modifizierten Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimins zusätzlich eine Quaternisierung umfasst.
- 25 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei das zur Herstellung eingesetzte unmodifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin verzweigt ist.
- 30 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei das zur Herstellung eingesetzte unmodifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 200000 Dalton aufweist.
- 35 14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil nichtionischer Tenside in Waschmittelzusammensetzung, bezogen auf die Gesamtmenge an Tensid in der Waschmittelzusammensetzung wenigstens 50 Gew.-% beträgt.
- 40 15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das hydrophob modifizierte Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimin in einer Konzentration von 5 bis 150 ppm in der Waschflotte einsetzt.

### Claims

- 35 1. The use of hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimines as dye transfer inhibitors in detergent compositions for textiles.
- 40 2. The use according to claim 1, where, on average, at least 10 mol% of the nitrogen atoms of the poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine carry an aliphatic, saturated or unsaturated hydrocarbon radical which has at least 8 carbon atoms.
- 45 3. The use according to claim 2, where the fraction of the hydrocarbon radicals, based on the total weight of the poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine, constitutes 25 to 95% by weight.
- 50 4. The use according to claim 2 or 3, where the hydrocarbon radicals are present in the form of C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkylcarbonyl, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkenylcarbonyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkadienyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkadienylcarbonyl- and/or hydroxy-C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl groups.
- 55 5. The use according to any one of the preceding claims, where the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine has a number-average molecular weight in the range from 3000 to 300 000 Daltons.
6. The use according to any one of the preceding claims, where the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine in the poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine moiety is branched.
7. The use according to any one of the preceding claims, where the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine has quaternized nitrogen atoms.
8. The use according to any one of the preceding claims, where the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine is obtainable by a process which comprises the reaction of a nonmodified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine with a hydro-

phobicizing agent.

- 5
9. The use according to claim 8, where the hydrophobicizing agent is selected from saturated, mono- or polyunsaturated aliphatic C<sub>9</sub>-C<sub>31</sub>-carboxylic acids, their amide-forming derivatives and C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkylene oxides.
10. The use according to claim 8 or 9, where the hydrophobicizing agent, calculated as the parts of the hydrophobicizing agent remaining in the product, is used in an amount of from 0.35 to 20 parts by weight per part by weight of unmodified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine.
- 10 11. The use according to any one of claims 8 to 10, where the preparation of the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine additionally comprises a quaternization.
12. The use according to any one of claims 8 to 11, where the unmodified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine used for the preparation is branched.
- 15 13. The use according to any one of claims 8 to 12, where the unmodified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine used for the preparation has a number-average molecular weight in the range from 1000 to 200 000 Daltons.
- 20 14. The use according to any one of the preceding claims, where the fraction of nonionic surfactants in the detergent composition, based on the total amount of surfactants in the detergent composition, is at least 50% by weight.
15. The use according to any one of the preceding claims, where the hydrophobically modified poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenimine is used in a concentration of from 5 to 150 ppm in the wash liquor.

25 **Revendications**

- 30 1. Utilisation de polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imines à modification hydrophobe, en tant qu'inhibiteurs de transfert de couleurs dans des compositions de produits de lavage pour textiles.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle en moyenne au moins 10% en moles des atomes d'azote de la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine portent un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé qui comporte au moins 8 atomes de carbone.
- 35 3. Utilisation selon la revendication 2 dans laquelle la proportion des radicaux hydrocarbonés, par rapport au poids total de la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine, représente 25 à 95 % en poids.
- 40 4. Utilisation selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle les radicaux hydrocarbonés se trouvent sous forme de groupes alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>) carbonyle, alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, alcényl (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>) carbonyle, alkadiényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, alkadiényl(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)carbonyle et/ou hydroxyalkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.
- 45 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe présente une masse moléculaire moyenne en nombre dans la plage de 3 000 à 300 000 daltons.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe est ramifiée dans le fragment polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine.
- 50 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe comporte des atomes d'azote rendus quaternaires.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe peut être obtenue par un procédé qui comprend la mise en réaction d'une polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine non modifiée avec un agent d'hydrophobisation.
- 55 9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle l'agent d'hydrophobisation est choisi parmi des acides carboxyliques aliphatiques en C<sub>9</sub>-C<sub>31</sub> saturés ou une ou plusieurs fois insaturés, leurs dérivés formant des amides et des oxydes d'alkylène en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.

## EP 2 126 020 B1

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle l'agent d'hydrophobisation, calculé en tant que les parties restantes de l'agent d'hydrophobisation, est utilisé en une quantité de 0,35 à 20 parties en poids par partie en poids de polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine non modifiée.
- 5 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle la préparation de la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe comprend en outre une quaternisation.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine non modifiée qui est utilisée est ramifiée.
- 10 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine non modifiée qui est utilisée pour la préparation présente une masse moléculaire moyenne en nombre dans la plage de 1 000 à 200 000 daltons.
- 15 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion de tensioactifs non ioniques dans la composition de produit de lavage est d'au moins 50 % en poids, par rapport à la quantité totale de tensioactifs dans la composition de produit de lavage.
- 20 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la polyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)imine à modification hydrophobe est utilisée à une concentration de 5 à 150 ppm dans le bain de lavage.

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 4235798 [0003]
- DE 19621509 [0004]
- WO 9830664 A [0004]
- DE 2025829 [0007]
- DE 2046304 [0008]
- DE 2165900 [0009]
- US 3576341 A [0010]
- WO 2002095122 A [0011]
- WO 02095122 A [0037]
- WO 9906524 A [0068]
- WO 9904313 A [0068]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Liquid Detergents. Surfactant Sci. Ser. Marcel Decker, 1997, vol. 67, 272-304 [0068]
- A. KUD. *Seifen, Öle, Fette, Wachse*, 1993, vol. 119, 590-594 [0070]