(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 001 993**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.01.81**

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 141/04**, C 07 C 141/10, C 07 C 139/00, C 07 C 139/10 // C08K5/41, C08L27/18, A62D1/00, D06L1/04

(21) Anmeldenummer: **78101238.0**

(22) Anmeldetag: **27.10.78**

(54) **Fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine und Verfahren zu deren Herstellung.**

(30) Priorität: **04.11.77 DE 2749329**

(43) *Veröffentlichungstag der Anmeldung*: **30.05.79 Patentblatt 79/11**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **07.01.81 Patentblatt 81/1**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-B-1 159 957
DE-B-1 493 300
DE-B-2 310 426
US-A-3 257 407

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

(72) Erfinder: **Billenstein, Siegfried, Dr., Samerbergweg 8, D-8261 Burgkirchen/Alz (DE)**
Erfinder: **Ehrl, Winfried, Dr., Stethaimerstrasse 4, D-8262 Neuötting (DE)**

EP 0 001 993 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

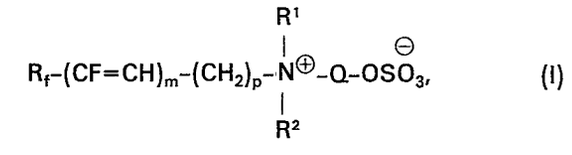
Fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine und Verfahren zu deren Herstellung.

Die Herstellung von nichtfluorhaltigen Sulfatoäthyl- oder Sulfatopropyl-betainen, die am Stickstoffatom eine längerkettige und zwei kurzkettige Alkylgruppen tragen, ist bekannt. Solche Verbindungen werden erhalten, wenn man das tertiäre Amin, das eine längerkettige und zwei kurzkettige Alkylgruppen enthält, zunächst mit Äthylenchlorhydrin bzw. mit 3-Chloro-1-propanol umsetzt und das so gebildete 2-Hydroxy-trialkylammoniumchlorid mit Chlorsulfonsäure umsetzt, wobei analog auch das 3-Hydroxypropyl-trialkylammoniumchlorid verwendet werden kann. Versucht man in gleicher Weise Trialkylamine, die einen längerkettigen fluorhaltigen Alkyl- oder Alkenylrest enthalten (beispielsweise einen 1,1,2,2-Tetrahydro-perfluordecyl- oder einen 1,1,2-Trihydro-perfluor-2-decenyl-rest) umzusetzen, so erhält man ein Gemisch der verschiedensten, teilweise polymeren Verbindungen, aus dem sich Einzelsubstanzen schwer isolieren lassen. Es treten ferner Schwierigkeiten auf, da sich die beispielsweise mit Chloräthanol umgesetzten fluorhaltigen Amine nur unzureichend in solchen Lösungsmitteln lösen, die für die Sulfatierung geeignet sind.

Ferner ist bekannt, tertiäre nicht fluorhaltige Alkylamine mit beispielsweise dem Natriumsalz vom sauren 1-Chlorbutylsulfat(4) unter Abspaltung von NaCl zum Sulfobetain umzusetzen. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf fluorhaltige, tertiäre Alkylamine werden jedoch schlechte Ausbeuten sowie Schwierigkeiten durch die leichte Zersetzlichkeit der gebildeten Verbindungen festgestellt, wodurch nur stark verunreinigte Produkte erhalten werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine der Formel

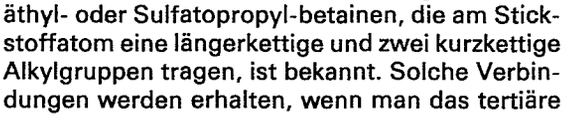


$$R_f\text{-}(CF{=}CH)_m\text{-}(CH_2)_p\text{-}\overset{R^1}{\underset{R^2}{\overset{|}{\underset{|}{N^{\oplus}}}}}\text{-}Q\text{-}OSO_3^{\ominus} \qquad (I)$$

worin bedeuten R_f einen Perfluoralkylrest mit 3 bis 16, vorzugsweise 5 bis 12 C-Atomen, R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise mit 1 oder 2 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, Q die Alkylenreste $-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2-\underset{|}{CH}-$, vorzugsweise den CH_3 Alkylenrest $-CH_2CH_2-$, m die Zahlen 0 oder 1, wobei, wenn m = 0, p eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise die Zahl 2 bis 4 und, wenn m = 1, p die Zahl 1 ist.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei denen R_f, R^1, R^2 und Q die obengenannte Bedeutung oder vorzugsweise Bedeutung hat und m = 1 und p = 1 ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der obenbeschriebenen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Verbindung der Formel



$$R_f\text{-}(CF{=}CH)_m\text{-}(CH_2)_p\text{-}\overset{R^1}{\overset{|}{N}}\text{-}Q\text{-}OSO_3, \qquad (II)$$

worin R_f; Q; m und p die obengenannte Bedeutung haben, zuerst mit mindestens einem bekannten Sulfatierungsmittel in Gegenwart von mindestens einem Lösungsmittel (a), das obengenannte Amine löst und mit dem Sulfatierungsmittel nicht reagiert, bei −30 bis +60°C umgesetzt wird, nach Entfernung des Lösungsmittels (a) das erhaltene Produkt in mindestens einem polaren Lösungsmittel (b) gelöst, mit mindestens einem bekannten Alkali neutralisiert und danach die neutrale Lösung bei 40 bis 130°C und einem Druck von ca. 1 bis ca. 6 bar mit einer Verbindung der Formel R_2Z, worin Z = Cl; Br; J oder $-OSO_2OR^2$ ist und R^2 die obengenannte Bedeutung hat, umgesetzt wird.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten fluorierten Amine können beispielsweise nach den in der US-PS 3,535,381, der DE-OS 1 141 542 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Sulfatierungsmittel sind beispielsweise geeignet, konzentrierte Schwefelsäure, Lösungen von Schwefeltrioxid in konzentrierter Schwefelsäure (Oleum) sowie insbesondere Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxid. Letzteres wird vorteilhaft als gasförmige Beimischung zu inerten Gasen, wie zum Beispiel Stickstoff oder Luft, verwendet. Diese Gasmischungen können ca. 0,5 bis 10 Vol.-% SO_3 enthalten. Die Sulfatierung wird vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 0 und 30°C durchgeführt. Der hierbei angewendete Druck ist nicht kritisch. Im allgemeinen wird bei Atmosphärendruck gearbeitet, jedoch kann auch ein geringerer Überdruck bis ca. 2 bar angewendet werden. Die Anwendung eines geringeren Unterdruckes bis etwa 0,3 bar ist ebenfalls möglich, sofern unter den gewählten Reaktionsbedingungen das verwendete Lösungsmittel (a) noch nicht siedet.

Geeignete Lösungsmittel (a) sind halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen, insbesondere Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid; oder Fluor-chlor-kohlenwasserstoffe von 1 bis zu etwa 3 C-Atomen, insbesondere 1,1,2-Trifluor-1,2,2-trichloräthan; ferner insbesondere Acetonitril oder flüssiges Schwefeldioxid. Von den genannten Lösungsmitteln kann sowohl ein einzelnes sowie auch mehrere in Mischung miteinander eingesetzt werden.

Je nach angewendeter Temperatur und eingesetzten Reaktionskomponenten dauert die Sulfatierung im allgemeinen zwischen 1 und 10 Stunden. Ein leichter Überschuss des Sulfatierungsmittels über den stöchiometrisch errechneten Betrag ist im allgemeinen wünschenswert.

Das Lösungsmittel (a) wird zweckmässigerwei-

se so gewählt, dass das sulfatierte Amin darin weitgehend unlöslich ist. Nach Beendigung der Sulfatierungsreaktion wird das entstandene unlösliche Produkt abfiltriert, mit dem Lösungsmittel (a) gewaschen und zweckmässig unter vermindertem Druck von ca. 1 bis ca. 990 mbar und etwas erhöhter Temperatur von 25 bis ca. 80°C getrocknet.

Das so erhaltene Produkt wird in einem polaren Lösungsmittel (b) gelöst- und gegebenenfalls unter Kühlung neutralisiert. Als polare Lösungsmittel (b) sind beispielsweise geeignet:

Aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol oder aliphatische Ätheralkohole mit 3 bis 6 C-Atomen wie Dimethylglykol, Äthylglykol, Butylglykol, Diglykol, Methyldiglykol oder Glykol oder Wasser. Von den genannten Lösungsmitteln können sowohl ein einzelnes sowie auch mehrere in Mischung miteinander verwendet werden. Zur Neutralisation werden bekannte Alkalien eingesetzt, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder die Natrium- oder Kaliumalkoholate von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Die Hydroxide werden vorzugsweise in Wasser, die Alkoholate in dem Alkohol, der die Alkoholatkomponente bildet, gelöst angewendet. Die Neutralisation wird mit bekannten Säure-Basen-Indikatoren wie beispielsweise Phenolphthalein oder Methylorange überwacht.

Die neutralisierte Lösung wird nun bei einer Temperatur von 40 bis 130°C sowie einem Druck von etwa 1 bis etwa 6 bar mit bekannten Alkylierungsmitteln umgesetzt. Hierbei werden vorzugsweise Temperatur und Druck so eingestellt, dass das Lösungsmittel (b) bzw. Lösungsmittelgemisch siedet.

Als Alkylierungsmittel werden Verbindungen der Formel R^2Z verwendet, worin R^2 die obengenannte Bedeutung hat und Z = Cl; Br; J oder $-OSO_2OR^2$ ist. Bevorzugt werden Methyljodid, Methylchlorid sowie Dimethylsulfat verwendet. Bei Alkylierungsmitteln, die bei Normaldruck gasförmig sind, wie Methylchlorid, Methylbromid und Äthylchlorid, wird zweckmässig erhöhter Druck angewendet. Die zur Alkylierung notwendige Zeit schwankt, je nach verwendeter Temperatur und verwendeten Ausgangsstoffen, im allgemeinen ist sie nach etwa 2 bis 4 Stunden beendet. Das Alkylierungsmittel wird zweckmässig in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, ein leichter Überschuss ist bisweilen vorteilhaft.

Für einige Zwecke kann bereits die nach der Alkylierung anfallende Lösung, gegebenenfalls nach Entfernung des überschüssigen Alkylierungsmittels, als solche verwendet werden. Sofern die reinen, festen, fluorierten Alkyl-sulfatobetaine der Formel I erwünscht sind, wird nach der Alkylierung das Lösungsmittel (b) abdestilliert, wobei gegebenenfalls unter vermindertem Druck und leicht erhöhter Temperatur (Bedingungen wie oben angegeben) gearbeitet wird. Entweder vor oder nach Abtrennung einer gewissen Menge des Lösungsmittels (b) kann die verbleibende Flüssigkeit von einem Teil der darin enthaltenen Salze wie Natriumchlorid, Natriumjodid oder Natriummethylsulfat durch Filtrieren abgetrennt werden. Zur endgültigen Reinigung des vom Lösungsmittel (b) befreiten Rohproduktes wird diese aus Lösungsmitteln (c) wie zum Beispiel Methanol, Äthanol, Isopropanol, Wasser oder deren Gemische umkristallisiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die Herstellung von fluorhaltigen Alkyl-sulfatobetainen der Formel I mit guter Reinheit in hohen Ausbeuten. Die anzuwendenden Verfahrensparameter ermöglichen die Durchführung des Verfahrens ohne aufwendige Spezialapparaturen. Die anzuwendenden Sulfatierungs-, Alkylierungs- und Lösungsmittel sind wohlfeil und ermöglichen eine technisch unkomplizierte und wirtschaftlich interessante Arbeitsweise.

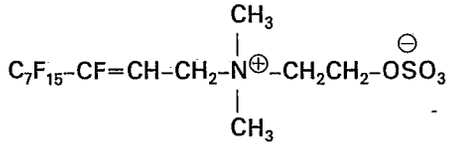
Die erfindungsgemässen, fluorhaltigen Alkylsulfato-betaine der Formel I zeichnen sich durch hohe oberflächenaktive Wirksamkeit aus. Zusammen mit der Verträglichkeit mit kationischen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eignen sie sich für den Einsatz bei der Herstellung von Polytetrafluoräthylen-Dispersionen, insbesondere von Dispersionen von Polytetrafluoräthylen mit niedrigem oder mittlerem Molekulargewicht (sogenannten Polytetrafluoräthylenwachsen), als Verlaufsmittel für Wachse, als Reinigungsverstärker in der chemischen Reinigung sowie insbesondere als Mischungskomponenten in Feuerlöschmitteln.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

496 (N-1,1,2-Trihydroperfluor-2-decenyl-)-N-methyläthanolamin werden in einem Liter Tetrachlorkohlenstoff (a) gelöst und in die Lösung unter Rühren und Temperierung auf 30°C 165 l eines Schwefeltrioxid-Luftgemisches, das 9 Vol.-% SO_3 enthält, innerhalb 2 Stunden eingeleitet. Der gebildete saure Schwefelsäureester scheidet sich hierbei als Feststoff ab. Er wird abfiltriert, bei 20 mbar und 50°C getrocknet, anschliessend in einem Liter Isopropanol (b) gelöst und mit 127 g einer 30 gew.-%igen Natriummethylat-Lösung in Methanol neutralisiert. Zur neutralen Lösung werden 126 g Dimethylsulfat gegeben, 4 Stunden lang bei 60°C gerührt und anschliessend bei ca. 50°C filtriert. Das Filtrat wird auf 0°C gekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Isopropanol (c) umkristallisiert. Hierbei werden 478 g Produkt der untenstehenden Formel isoliert welches einer Ausbeute von 81% des theoretischen Wertes entspricht. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (berechnete theoretische Werte in Klammern):

C 27,9% (28,4%), H 2,1% (2,2%), N 2,4% (2,4%), S 5,2%, (5,4%). Dies entspricht der Formel

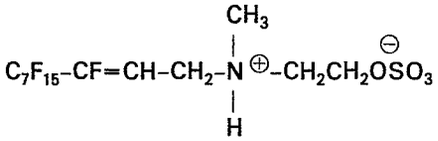


Beispiel 2

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch werden anstelle des Dimethylsulfates 142 g Methyljodid zugesetzt. Nach der Umkristallisation werden 348 g, entsprechend einer Ausbeute von 67% des theoretischen Wertes, von einer Verbindung erhalten, deren bei der Elementaranalyse ermittelten Werte sowie deren IR- und NMR-Spektren mit dem Produkt, das in Beispiel 1 erhalten wurde, übereinstimmen.

Beispiel 3

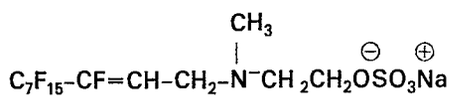
a) 496 g (N-1,1,2-Trihydroperfluor-2-decenyl-)-N-methyläthanolamin werden in 0,5 Liter Acetonitril (a) gelöst und unter Rühren bei 30 bis 40°C 116,5 g Chlorsulfonsäure innerhalb 30 Minuten zugetropft. Danach wird filtriert und der erhaltene Filterkuchen 2mal mit je 100 ml Acetonitril gewaschen und anschliessend bei 20 mbar und 50°C getrocknet. Es werden so 507 g, entsprechend einer Ausbeute von 88% des theoretischen Wertes, von dem inneren Salz des Äthanolaminsulfates folgender Formel erhalten:



Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (theoretische Werte in Klammern):

C 26,6% (26,9%); H 2,2% (1,6%); S 5,6% (5,5%); N 2,4% (2,4%); Cl <0,1% (0%).

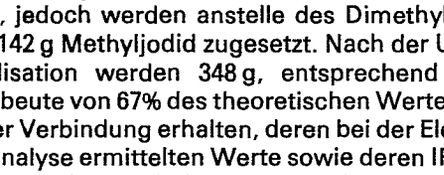
b) 507 g des wie oben beschrieben erhaltenen Sulfatierungsproduktes werden in 1,35 Liter Isopropanol (b) gelöst und mit 38,8 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid unter Rühren neutralisiert. Danach wird einige Minuten auf 60°C erwärmt und anschliessend bei 50°C filtriert und das erhaltene Filtrat auf ¼ seines Volumens eingeengt. Nach Abkühlen des eingeengten Filtrates auf 0°C werden die entstandenen Kristalle abgesaugt und getrocknet. Es werden 412 g entsprechend 79% des theoretischen Wertes, von einer Verbindung der folgenden Formel erhalten:



Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (theoretische Werte in Klammern):

C 25,4% (25,9%); H 2,2% (1,7%); N 2,2% (2,3%); Na 3,6% (3,8%); S 5,0% (5,3%); Cl <0,1% (0 %).

c) 412 g des neutralisierten Sulfatierungsproduktes, das wie unter b) beschrieben erhalten wurde, werden in 500 ml Isopropanol (b) gelöst und unter Rühren 94 g Dimethylsulfat innerhalb 30 Minuten zugetropft. Anschliessend wird 4 Stunden am Rückfluss gekocht und dann bei 50°C filtriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf 0°C wird das abgeschiedene Produkt abfiltriert und bei 20 mbar und 50°C getrocknet. Es werden 250 g, entsprechend 62% des theoretischen Wertes einer Verbindung der Formel erhalten:



Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (theoretische Werte in Klammern):

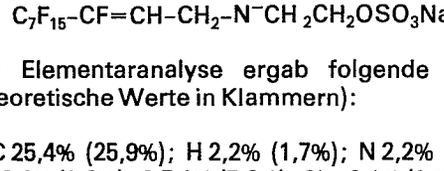
C 28,1% (28,4%); H 2,2% (2,2%); N 2,4% (2,4%); S 5,2% (5,4%).

Beispiel 4

Es wird ein (N-1,1,2-Trihydroperfluor-2-alkenyl-)-N-methyläthanolamin verwendet, dessen perfluorierter Alkylreste R_f aus einem Gemisch verschiedener perfluorierter Alkyle folgender Zusammensetzung besteht:

41 Gew.-% C_5F_{11}-
40 Gew.-% C_7F_{15}-
14 Gew.-% C_9F_{19}-
5 Gew.-% $C_{11}F_{23}$-.

948 g der oben beschriebenen Verbindung mit einer Aminzahl von 20,2 werden in 1,6 l Tetrachlorkohlenstoff (a) gelöst und während 2 Stunden bei 20°C und Atmosphärendruck 165 l eines SO_3-Luftgemisches, das 9 Vol.-% SO_3 enthält, eingeleitet, wobei sich der gebildete saure Schwefelsäureester als Feststoff abscheidet. Nach Filtrieren und Trocknen bei 20 mbar und 50°C wird das Festprodukt in 1,5 l Methanol (b) gelöst und mit 570 g einer 30 gew.-%igen methanolischen Lösung von Natriummethylat neutralisiert. Zu der neutralisierten Lösung werden anschliessend unter Rühren und Kochen am Rückfluss 250 g Methylsulfat getropft und dann 4 Stunden auf 60°C erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei ca. 80°C wird bei 20 mbar und 50°C getrocknet. Es werden 1085 g eines Produktes erhalten, das 123 g Natriummethylsulfat (= 11,4 Gew.-%) enthält. Eine Probe dieses Produktes wird nach der weiter unten beschriebenen säulenchromatographischen Methode gereinigt. Die so ermittelte Menge an reinen fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betainen entspricht 85% des theoretischen Wertes. Das erhaltene Verbindungsgemisch entspricht der Formel



worin R_f dem weiter oben angegebenen Gemisch perfluorierter Alkylgruppen entspricht.

Beispiel 5

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 4, jedoch wird anstelle des SO_3-Luftgemisches und des Tetrachlorkohlenstoffs 232 g Chlorsulfonsäure und 1,5 l Chloroform (a) eingesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen werden 1100 g

Produkt erhalten, das 125 g Natriummethylsulfat enthält. Die säulenchromatographisch ermittelte Menge des Gemisches der gereinigten fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betaine mit der in Beispiel 4 angegebenen Formel entspricht 84% des theoretischen Wertes.

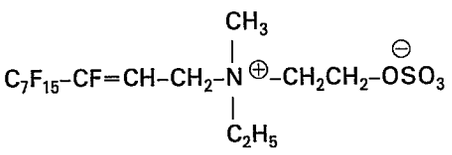
Beispiel 6

948 g (N-1,1,2-Trihydroperfluor-2-alkenyl-)-N-methyläthanolamin (Aminzahl 20,2) worin der Perfluoralkenyl-Rest dasselbe Gemisch von perfluorierten Alkylen darstellt wie in Beispiel 4 beschrieben, werden in 1,5 Liter Chloroform (a) gelöst und bei 30°C unter Rühren 232 g Chlorsulfonsäure zugetropft.

Anschliessend wird langsam zum Sieden erhitzt und eine Stunde am Rückfluss gekocht um das gebildete Chlorwasserstoffgas zu vertreiben. Nach Abdampfen des Chloroforms bei 20 mbar und 50°C wird das Produkt in 660 g Isopropanol (b) gelöst, mit 166 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert und innerhalb ca. 30 Minuten unter Rühren mit 250 g Dimethylsulfat versetzt. Anschliessend wird vier Stunden bei 60°C gehalten, danach auf Zimmertemperatur abgekühlt und 577 g Wasser zugegeben. Man erhält so eine Lösung in Isopropanolwasser, welche einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% aufweist. Der Feststoff besteht aus 12 Gew.-% Natriummethylsulfat und 88 Gew.-% einer Mischung von fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betainen von der in Beispiel 4 angegebenen Formel. Der Gehalt an fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betainen wurde säulenchromatographisch ermittelt.

Beispiel 7

515 g (N-1,1,2-Trihydroperfluor-2-decenyl-)-N-äthyl-äthanolamin werden in 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff (a) gelöst und unter Rühren bei 30°C 2 Stunden lang 165 Liter eines SO_3-Luftgemisches, das 9 Vol.-% SO_3 enthält eingeleitet, wobei sich der gebildete saure Schwefelsäureester als Feststoff abscheidet. Nach Filtrieren und Trocknen bei 20 mbar und 50°C wird das Festprodukt in einem Liter Isopropanol (b) gelöst und mit 180 g einer 30 gew.-%igen methanolischen Natriummethylatlösung neutralisiert. Nach Zugabe von 126 g Dimethylsulfat innerhalb ca. 30 Minuten wird weitere 4 Stunden bei 60°C gerührt, anschliessend bei 50°C filtriert und das Filtrat auf 0°C abgekühlt, wobei ein kristallines Produkt ausfällt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Isopropanol (c) umkristallisiert. Es werden 450 g, entsprechend 74% des theoretischen Wertes eines Produktes mit folgender Formel erhalten:

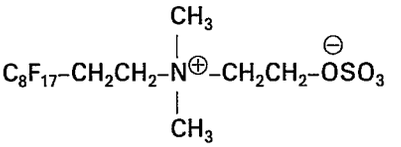


Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (theoretische Werte in Klammern):

C 29,3% (29,6%); H 2,4% (2,5%); N 2,3% (2,3%); S 5,2% (5,3%).

Beispiel 8

520 g (N-1,1,2,2-Tetrahydroperfluordecyl)-N-methyl-äthanolamin werden in einen Liter Tetrachlorkohlenstoff (a) gelöst, und in die Lösung innerhalb zwei Stunden bei 30°C 165 Liter eines SO_3-Luftgemisches, das 9 Vol.-% SO_3 enthält, eingeleitet, wobei sich der saure Schwefelsäureester als Feststoff abscheidet. Nach Filtrieren und Trocknen bei 20 mbar und 50°C wird das Festprodukt in einem Liter Methanol (b) gelöst und mit 180 g einer 30 gew.-%igen methanolischen Natriummethylatlösung neutralisiert. Zu dieser Lösung werden innerhalb 30 Minuten 126 g Dimethylsulfat gegeben und anschliessend noch weitere 4 Stunden bei 60°C gerührt, dann bei 50°C filtriert und das Filtrat auf 0°C abgekühlt. Der hierbei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Isopropanol (c) umkristallisiert. Es werden 522 g, entsprechend 85% des theoretischen Wertes, einer Verbindung folgender Formel erhalten:



Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (theoretische Werte in Klammern):

C 27,4% (27,3%); H 2,5% (2,3%); N 2,2% (2,3%); S 5,0% (5,2%).

Die Reinigung der fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betaine der Formel I von Verunreinigungen durch Säulenchromatographie wird wie folgt durchgeführt:

Ein senkrecht stehendes Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 30 mm ist an seinem unteren Ende mit einer Glasfritte verschlossen. Das Rohr wird 130 mm hoch mit ca. 30 g eines Kieselgels der Korngrösse 0,1–0,2 mm, das ca. 6% Wasser enthält, (zum Beispiel der Typ MN der Firma Macherey und Nagel), gefüllt. Als Probe werden 300 bis 500 mg des zu reinigenden Sulfobetains abgewogen und in 5 ml Methanol pro analysi gelöst, auf die mit Kieselgel gefüllte Säule aufgegeben und dann mit weiterem Methanol pro analysi nachgewaschen. Die ersten 150 ml methanolischer Lösung, die unten aus der Säule austreten, werden gesammelt, zur Trockenen eingedampft, erneut in Methanol aufgenommen und durch eine Glasfritte, die mit Filterflockenmasse beschickt wurde, filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und 60 Minuten bei 105°C in Luft getrocknet. Das so erhaltene Produkt stellt praktisch die Gesamtmenge des in der Probe erhaltenen Sulfatobetains dar. Eine Kontrolle des so erhaltenen Sulfatobetains bezüglich Reinheit und chemischer Zusammensetzung ist vermittels IR- oder NMR-Spektren sowie vermittels Dünnschichtchromatographie möglich.

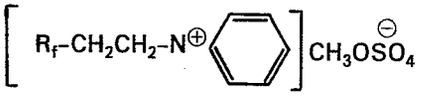
An den gemäss Beispiel 1 und 3 c hergestellten fluorierten Alkyl-sulfato-betainen der Formel I wurden folgende NMR-Spektren ermittelt:

^{1}H-NMR-Spektren in D_3COD (mit Tetramethylsilan als interner Standard)

δ $CF=\underline{CH}-CH_2-N$	6,43 ppm	J_{FCCH}=31 Hz	J_{HCCH}=8Hz (1 H)
δ $CF=\overline{CH}-\underline{CH_2}-N$	4,46 ppm	J_{HCCH}= 8 Hz	(2 H)
δ $\underline{CH_3}$	3,34 ppm		(6 H)
δ $N-\underline{CH_2}-CH_2-O$	3,64 ppm	J_{HCCH}= 5 Hz	(2 H)
δ $N-\overline{CH_2}-\underline{CH_2}-O$	4,06 ppm	J_{HCCH}= 5 Hz	(2 H)

(1 ppm = 60 HZ)

Als Beispiel für die gute oberflächenaktive Wirksamkeit der Verbindungen gemäss Formel I wird nachfolgend eine Vergleichsmessung der Oberflächenspannung der erfindungsgemässen Verbindung nach Beispiel 1 im Vergleich zu einem marktüblichen fluorhaltigen Tensid mit der Formel



worin R_f ein Gemisch von perfluorierten Alkylresten mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, angegeben. Die Messung erfolgte nach der Ringabreiss-Methode (DIN-Entwurf 53914) an den wässrigen Lösungen der Substanzen bei 20°C. Die Oberflächenspannung ist in mN/m angegeben, die Konzentration des Tensids in Gramm pro Liter (g/l).

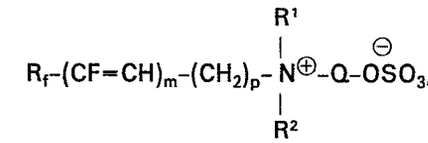
Ferner wurde die Verträglichkeit mit anionischen und kationischen Tensiden bestimmt. In untenstehender Tabelle sind die gemessenen Werte angegeben, wobei ein Pluszeichen Verträglichkeit und ein Minuszeichen Unverträglichkeit bedeutet.

Tabelle

Tensid	Elektrochemischer Charakter	Oberflächenspannung bei Konzentration 1 g/l	0,3 g/l	0,1 g/l	0,03 g/l	Verträglichkeit mit anderen Tensiden anionisch	kationisch
Gemäss Beispiel 1	amphoter	18,8	19,1	19,1	20,1	+	+
handelsüblich wie oben beschrieben	kationisch	22,0	35,0	46,0	56,0	–	+

Patentansprüche

1. Fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine der Formel



worin bedeuten

R_f einen Perfluoralkylrest mit 3 bis 16 C-Atomen,
R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
Q die Alkylenreste $-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2-CH-$, $-CH_3$
m die Zahlen 0 oder 1, wobei wenn,
m 0, p eine ganze Zahl von 1 bis 4 und, wenn m = 1, p die Zahl 1 ist.

2. Fluorhaltige Alkyl-sulfato-betaine nach Anspruch 1, wobei in der dort angegebenen Formel bedeuten

R_f einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 12 C-Atomen
R^1 einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen,
R^2 einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen,
Q den Alkylenrest $-CH_2CH_2-$,
m die Zahlen 0 oder 1, wobei,
wenn m = 0, p eine ganze Zahl von 2 bis 4 und,
wenn m = 1, p die Zahl 1 ist.

3. Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Alkyl-sulfato-betainen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel



worin R_f, R^1, Q, m und p die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zuerst mit mindestens einem bekannten Sulfatierungsmittel in Gegenwart von mindestens einem Lösungsmittel (a), das das obengenannte Amin löst und mit dem Sulfatierungsmittel nicht reagiert, bei −30 bis +60°C umgesetzt wird, nach Entfernung des Lösungsmittels (a) das erhaltene Produkt in mindestens einem polaren Lösungsmittel (b) gelöst, mit mindestens einem bekannten Alkali neutralisiert und danach die neutrale Lösung bei 40 bis 130°C bei einem Druck von ca. 1 bis ca. 6 bar mit einer Verbindung der Formel R^2Z, worin Z = Cl, Br, J

oder $-OSO_2OR^2$ ist und R^2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, umgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Sulfatierungsmittel Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfatierung bei 0 bis 30°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Sulfatierung ein oder mehrere folgender Lösungsmittel (a) eingesetzt werden:
Tetrachlorkohlenstoff; Chloroform; Methylenchlorid; 1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluoräthan; Acetonitril; flüssiges Schwefeldioxid.

7. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als polares Lösungsmittel (b) mindestens eine der folgenden Verbindungen eingesetzt wird:
aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 6 C-Atomen; aliphatische Ätheralkohole mit 3 bis 6 C-Atomen; Glykol oder Wasser.

8. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkali mindestens eine der folgenden Verbindungen eingesetzt wird:
Alkoholate von aliphatischen Monoalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxide des Natriums oder Kaliums.

9. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die neutrale Lösung mit Methyljodid, Methylchlorid oder Dimethylsulfat umgesetzt wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung mit einer Verbindung der Formel R^2Z Temperatur und Druck so eingestellt werden, dass das polare Lösungsmittel (b) siedet.

Revendications

1. Les alkyl-sulfato-bétaïnes fluorées de formule générale

$$R_f-(CF=CH)_m-(CH_2)_p-\overset{R^1}{\underset{R^2}{N^{\oplus}}}-Q-OSO_3^{\ominus},$$

dans laquelle
R_f représente un radical perfluoroalkyle en C_3 à C_{16},
R^1 un alkyle en C_1 à C_4,
R^2 un alkyle en C_1 à C_4,
Q le radical alkylène $-CH_2CH_2-$ ou $-CH_2-CH-$, CH_3
m le nombre 0 ou 1, et si
m= 0, p est un entier de 1 à 4, tandis que si
m= 1, p est le nombre 1.

2. Alkyl-sulfato-bétaïnes fluorées selon la revendication 1, caractérisées en ce que dans la formule donnée:
Rf représente un radical perfluoro-alkylique en C_5 à C_{12},
R^1 un alkyle en C_1 ou C_2,
R^2 un alkyle en C_1 ou C_2,
Q le radical alkylène $-CH_2CH_2-$,
m le nombre 0 ou 1, et si
m= 0, p est un entier de 2 à 4, tandis que si
m= 1, p est le nombre 1.

3. Procédé de préparation des alkyl-sulfato-bétaïnes fluorées selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un composé de formule

$$R_f-(CF=CH)_m-(CH_2)_p-\overset{R^1}{\underset{|}{N}}-Q-OH$$

(R_f, R^1, Q, m et p ayant les définitions données à la revendication 1) avec un ou plusieurs agents de sulfatation connus en présence d'au moins un solvant (a) dissolvant cette amine et ne réagissant pas avec l'agent de sulfatation, entre −30 et +60°C, après avoir éliminé le solvant (a) on dissout le produit formé dans un ou plusieurs solvants polaires (b), on neutralise la solution avec un ou plusieurs alcalis connus puis on fait réagir la solution neutre, entre 40 et 130°C sous une pression d'environ 1 à 6. 10^5Pa, avec un composé R_2Z, Z désignant le chlore, le brome ou l'iode ou un groupe $-OSO_2OR^2$, R^2 ayant la signification donnée à la revendication 1.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent de sulfatation le trioxyde de soufre ou l'acide chlorosulfonique.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la sulfatation est effectuée entre 0 et 30°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise pour la sulfatation un ou plusieurs des solvants (a) suivants: tétrachlorure de carbone, chloroforme, chlorure de méthylène, 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroéthane, acétonitrile, dixoyde de soufre liquide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le solvant polaire (b) est constitué par un ou plusieurs des composés suivants: mono-alcools aliphatiques en C_1 à C_6, éthers-alcools aliphatiques en C_3 à C_6, glycol et eau.

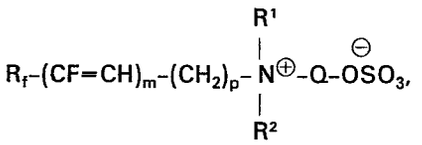
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'alcali est constitué par un ou plusieurs des composés suivants: alcoolates de mono-alcools aliphatiques en C_1 à C_4 et hydroxydes de sodium et de potassium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que l'on fait réagir la solution neutre avec l'iodure ou le chlorure de méthyle ou le sulfate de diméthyle.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que l'on fait réagir le composé R^2Z à une température et à une pression auxquelles le solvant polaire (b) entre en ébullition.

Claims

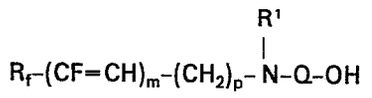
1. Fluorine-containing alkyl-sulfato-betaines of the formula



in which R_f denotes a perfluoroalkyl radical with 3 to 16 C atoms, R^1 denotes an alkyl radical with 1 to 4 C atoms, R^2 denotes an alkyl radical with 1 to 4 C atoms, Q denotes the alkylene radicals $-CH_2CH_2-$ or $-CH_2-CH-$, CH_3 m denotes the numbers 0 or 1 and, if m is 0, p is an integer from 1 to 4 and, if m is 1, p is the number 1.

2. Fluorine-containing alkyl-sulfato-betaines as claimed in claim 1, wherein, in the formula indicated in the said claim, R_f denotes a perfluoroalkyl radical with 5 to 12 C atoms, R^1 denotes an alkyl radical with 1 or 2 C atoms, R^2 denotes an alkyl radical with 1 or 2 C atoms, Q denotes the alkylene radical $-CH_2CH_2-$, m denotes the numbers 0 or 1 and, if m is 0, p is an integer from 2 to 4 and, if m is 1, p is the number 1.

3. Process for the manufacture of fluorine-containing alkyl-sulfato-betaines as claimed in claim 1, which comprises first reacting a compound of the formula



in which R_f, R^1, Q, m and p are as defined in claim 1, with at least one known sulfating agent at −30 to +60°C in the presence of at least one solvent (a) which dissolves the abovementioned amine and does not react with the sulfating agent, dissolving the resulting product, after removing the solvent (a), in at least one polar solvent (b), neutralizing the solution with at least one known alkali and then reacting the neutral solution at 40 to 130°C and under a pressure of about 1 to about 6 bars with a compound of the formula R_2Z, in which Z is Cl, Br, I or $-OSO_2OR^2$ and R^2 is as defined in claim 1.

4. Process as claimed in claim 3, wherein the sulfating agent employed is sulfur trioxide or chlorosulfonic acid.

5. Process as claimed in claims 3 and 4, wherein the sulfation is carried out at 0 to 30°C.

6. Process as claimed in claims 3 to 5, wherein one or more of the following solvents (a) are employed in the sulfation: carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroethane, acetonitrile and liquid sulfur dioxide.

7. Process as claimed in claims 3 to 6, wherein at least one of the following compounds is employed as the polar solvent (b): aliphatic monoalcohols with 1 to 6 C atoms, aliphatic ether-alcohols with 3 to 6 C atoms, glycol or water.

8. Process as claimed in claims 3 to 7, wherein at least one of the following compounds is employed as the alkali: alcoholates of aliphatic monoalcohols with 1 to 4 C atoms or hydroxides of sodium or potassium.

9. Process as claimed in claims 3 to 8, wherein the neutral solution is reacted with methyl iodide, methyl chloride or dimethyl sulfate.

10. Process as claimed in claims 3 to 9, wherein the temperature and pressure for the reaction with a compound of the formula R^2Z are so adjusted that the polar solvent (b) boils.