



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 021 431
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80103619.5

51 Int. Cl.³: **C 07 C 101/18, C 07 C 99/00,
C 11 D 1/46, C 11 D 1/62**

22 Anmeldetag: 26.06.80

30 Priorität: 03.07.79 DE 2926772

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale
Patentabteilung Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

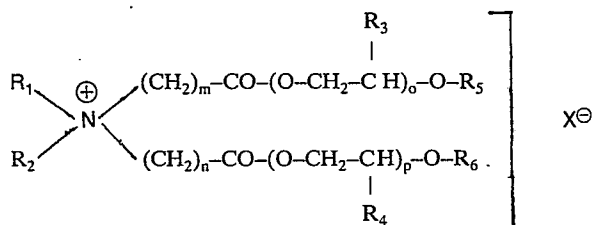
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

72 Erfinder: **Wagemann, Wolfgang, Dr., Beektwiete 2a,
D-2071 Tremsbüttel (DE)**
Erfinder: **May, Adolf, Dr., Dahlienweg 5, D-6238 Hofheim
am Taunus (DE)**
Erfinder: **Bücking, Hans-Walter, Dr., In den
Padenwiesen 30, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE**

54 **Quaternäre Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-ester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.**

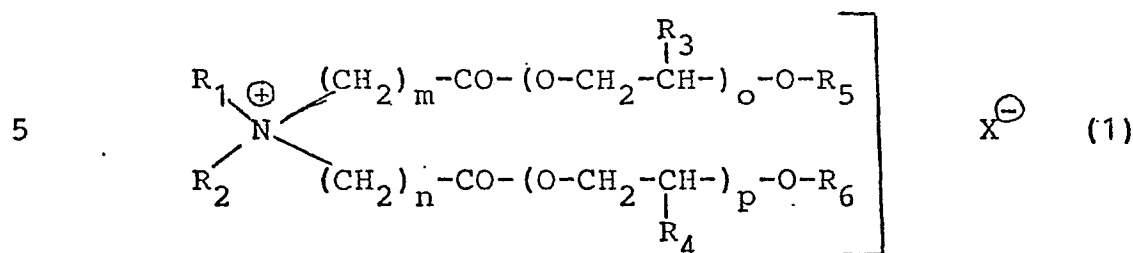
57 Quaternäre Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-ester
der Formel



wobei R₁ und R₂ Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1–4 C-Atomen oder Benzyl, R₃ und R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ und R₆ Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 24 C-Atomen, m und n Zahlen von 1 bis 4, o und p Zahlen von 0 bis 10, und X ein Anion bedeutet, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Wäscheweichspülmittel.

Quaternäre Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-ester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Gegenstand der Erfindung sind quaternäre Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-ester der Formel 1

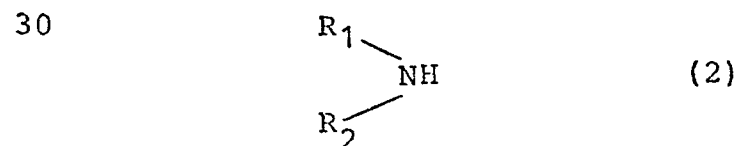


wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 - 4 C-Atomen oder Benzyl, R_3 und R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 24 C-Atomen, m und n Zahlen von 1 bis 4, o und p Zahlen von 0 bis 10, und X ein Halogen-, Methosulfat-, Äthosulfat- oder Alkylphosphat-anion bedeutet.

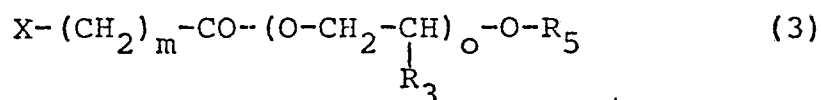
Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 22 C-Atomen, X $\text{Cl}^\ominus$, $\text{Br}^\ominus$ oder $\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$, m und n 1 oder 2 und o und p Zahlen von 0 bis 5 bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, wobei R_1 und R_2 Methyl, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 C_{16} - C_{22} -Alkyl, X $\text{Cl}^\ominus$, m und n 1 und p und o Zahlen von 0 bis 2 bedeuten.

Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man zunächst eine Verbindung der Formel 2

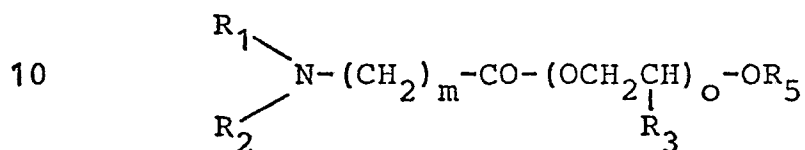


mit einer Verbindung der Formel 3



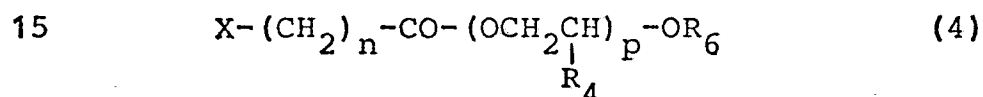
5

umsetzt, wobei X Halogen bedeutet. Dabei erhält man die Verbindung der Formel



10

. die dann mit einer Verbindung der Formel 4



15

weiter umgesetzt wird. Es versteht sich, dass man das Amin der Formel 2 zunächst auch mit dem Halogencarbonsäureester der Formel 4 und dann mit dem Halogencarbonsäureester der Formel 3 umsetzen kann. Sind die Symbole m und n bzw. o und p, R_3 und R_4 , R_5 und R_6 identisch, sind auch die Verbindungen der Formeln 3 und 4 identisch und man wird das Amin 2 zunächst mit der Hälfte der benötigten Menge des Halogencarbonsäureesters und dann in der zweiten Stufe mit der anderen Hälfte umsetzen.

20

25

Diese Reaktion erfolgt in der ersten Stufe in einem inerten Lösungsmittel, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol oder einem paraffinischen Kohlenwasserstoff oder deren Gemischen bei Temperaturen von ca. -20°C bis ca. 100°C . Zunächst wird das Dialkylamin der Formel 2 in dem Lösungsmittel vorgelegt und stark gekühlt. Dann wird der Halogencarbonsäureester der Formel 3 zugegeben und die Temperatur langsam gesteigert, wobei dann ein etwaiger Überschuss an nicht umgesetztem Dialkylamin entweicht. Um den freiwerdenden Halogenwasserstoff abzufangen, nimmt man einen entsprechenden

30

35

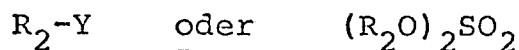
Überschuss des Dialkylamins und trennt das anfallende Ammoniumsalz durch Filtration ab. Aus diesem Salz kann das Dialkylamin wieder regeneriert und erneut verwendet werden. Nach Abdestillation des inerten Lösungsmittels erhält man
5 die Dialkylaminoalkancarbonsäureester in einer Reinheit von über 95 %. Im Fall des Dimethylaminoessigsäureesters kann das Produkt auch durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden.

10 Diese Dialkylaminoalkancarbonsäureester werden dann in einem Alkohol gelöst oder vorzugsweise in Wasser dispergiert und erneut mit einem Halogenalkancarbonsäureester der Formel 3 bzw. 4 bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise bei 40 - 80° C, umgesetzt. Man kann diese Reaktion
15 aber auch völlig ohne jedes Lösungsmittel durchführen. Nach Abdestillation des Wassers oder des Lösungsmittels erhält man so die reinen Verbindungen der Formel 1. Nach einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man in wässriger Dispersion, wobei dann ca. 20%ige wässrige Dispersionen der Verbindungen 1 anfallen, die nach weiterer Verdünnung mit
20 Wasser direkt als Wäscheweichspülmittel verwendet werden können.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1 besteht darin, dass man 1 Mol eines Monoalkylamins der Formel 5
25



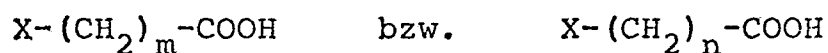
zunächst mit 2 Mol eines Halogenalkancarbonsäureesters der Formel 3 bzw. 4 umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit einer Verbindung der Formel
30



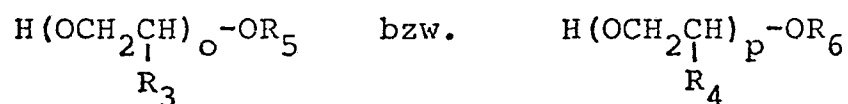
35 quaterniert, wobei Y Halogen bedeutet. Die Umsetzung des Monoalkylamins zunächst mit den Halogenalkancarbonsäureestern erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in der

ersten Stufe des zuvor beschriebenen Verfahrens. Zum Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffs dient in diesem Fall ein zweites Amin, wie etwa Triethylamin oder Pyridin, und das gebildete Aminsalt wird ebenfalls durch Filtration abgetrennt. Auch in diesem Fall kann man mit einer Mischung zweier verschiedener Halogenalkancarbonsäureestern der Formel 3 und 4 arbeiten oder aber mit 2 Mol von einer einzigen dieser Verbindungen. Die anschliessende Quaternisierung erfolgt ebenfalls wie oben angegeben bei ca. 40 - 100° C in einem Alkohol, vorzugsweise jedoch in Wasser mit einem Alkylhalogenid oder mit Dialkylsulfat, womit der Rest R₂ eingeführt wird, wenn das Monoalkylamin 5 bereits den Rest R₁ enthält. Umgekehrt kann man selbstverständlich auch von einem Monoalkylamin 5 ausgehen, das bereits den Rest R₂ enthält und führt dann bei der abschliessenden Quaternisierung den Rest R₁ ein. Man kann diese Quaternisierung aber auch völlig ohne jedes Lösungsmittel durchführen.

Die als Ausgangsverbindungen dienenden ω-Halogenalkancarbonsäureester der Formeln 3 und 4 können nach bekannten Methoden erhalten werden durch Umsetzung einer Säure der Formel



bzw. des entsprechenden Säurechlorids mit einem oxalkylierten Alkohol der Formel



Als Alkohole kommen verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 8 bis 24 C-Atomen in Frage wie beispielsweise Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Oleyl- oder bevorzugt Stearyl- und Behenylalkohol bzw. Gemische dieser Alkohole. Aus wirtschaftlichen Gründen wird man bevorzugt Gemische der aus natürlichen Fetten gewonnenen Alkohole auf Basis Cocosöl oder Talg oder in Form von

Destillationsschnitten synthetischer Alkohole (Ziegler- bzw. Oxoalkohole) verwenden. Vor der Umsetzung mit dem Halogencarbonsäurederivat wird der Alkohol in bekannter Weise mit Propylenoxid oder vorzugsweise Ethylenoxid ox-

5 alkyliert.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel 1 eignen sich als Wäscheweichspülmittel und werden in Form wässriger Dispersionen mit einem Wirksubstanzgehalt von 1 bis

10 15 Gew.% meist 4 - 10 Gew.% der Verbindungen der Formel 1 im Anschluss an die Wäsche des Textilmaterials in das letzte Spülbad gegeben. Danach wird das Textilmaterial getrocknet. Diese Wäscheweichspülmittel können ausserdem noch weitere Substanzen und Hilfsmittel enthalten wie sie

15 üblicherweise in Wäscheweichspülmitteln mitverwendet werden. Hierzu gehören z.B. kationische oder nichtionische oberflächenaktive Substanzen, Elektrolyte, Absäuerungsmittel, organische Komplexbildner, optische Aufhellungsmittel oder Lösungsvermittler sowie Farb- und Duftstoffe. Die Pro-

20 dukte dienen zur zusätzlichen Beeinflussung des Warengriiffs oder sonstiger Eigenschaften der zu behandelnden Textilien oder zur Viskositätseinstellung, der pH-Regulierung oder zur Erhöhung der Kältestabilität der Lösungen.

Die Verbindungen gemäss der Erfindung verleihen beliebigen Textilmaterialien, besonders solchen aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, Wolle, Celluloseacetat, Triacetat, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyester, Polypropylen einen angenehmen und weichen Griff. Besonders vorteilhaft ist

30 der Einsatz als Wäschennachbehandlungsmittel für Frottee- und Leibwäsche.

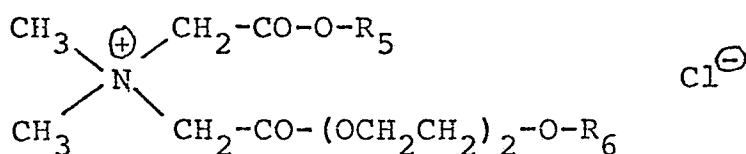
Der Vorteil dieser Verbindungen ist darin zu sehen, dass sie bei der Herstellung bereits in Form wässriger Dispersionen anfallen, die nach weiterer Verdünnung direkt verwendet werden können, während die in der Praxis üblicherweise zu diesem Zweck benutzten Dialkyldimethylammonium-

35

salze in ihrer bevorzugten Handelsform als konzentrierte Lösung einen brennbaren Alkohol enthalten. Diese Produkte fallen damit auf Grund des niedrigen Flammpunktes für Transport, Lagerung und Bearbeitung unter die Richtlinien für gefährliche Arbeitsstoffe. Eine solche Einschränkung entfällt für die Verbindungen der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1:

410 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters, hergestellt aus Chloracetylchlorid und einem Ziegler-Alkohol der Kettenverteilung 60 % C₂₀-Alkyl und 40 % C₂₂-Alkyl werden in 500 Gewichtsteilen Toluol gelöst und bei 20° C zu einer Lösung von 220 Gewichtsteilen Dimethylamin in 250 Gewichtsteilen Toluol getropft. Man lässt 5 Stunden bei Raumtemperatur und anschliessend 3 Stunden bei 70° C nachrühren. Nach dem Abkühlen saugt man vom ausgefallenen Dimethylaminhydrochlorid ab und vertreibt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 420 Gewichtsteile eines gelblichen Öls. Bei 70° C fügt man 430 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters hinzu, hergestellt aus Chloracetylchlorid und einem Ziegler-Alkohol der Kettenverteilung 65 % C₁₆-Alkyl und 35 % C₁₈-Alkyl, der zuvor mit 2 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurde. Das Gemisch lässt man unter gutem Rühren in 3400 Gewichtsteile dest. Wasser der Temperatur 70° C einfliessen und rührt 15 Stunden bei dieser Temperatur. Nach dieser Zeit ist kein freies Amin mehr feststellbar. Der Chloridgehalt liegt bei über 95 % des erwarteten Wertes. Man erhält eine 20 %ige weisse, stabile, giessbare Dispersion. der Verbindung der Formel



R₅ = C₂₀/C₂₂-Alkyl, R₆ = C₁₆/C₁₈-Alkyl

Die reine Verbindung kann durch Abdestillation des Wassers in reiner Form erhalten werden.

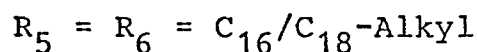
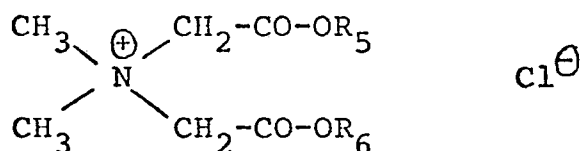
Beispiel 2:

5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden 340 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters aus einem Ziegler-Alkohol mit 65 % C₁₆-Alkyl und 35 % C₁₈-Alkyl in 400 Gewichtsteilen Benzol mit 220 Gewichtsteilen Dimethylamin in 250 Gewichtsteilen Benzol umgesetzt.

Man erhält 350 Gewichtsteile des entsprechenden Dimethylaminoessigsäureesters, der bei 150 - 170° C bei einem Druck von 0,05 mbar destilliert werden kann. Das Produkt wird unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit 340 Teilen des zuvor verwendeten C₁₆/C₁₈-Chloressigsäureesters zum quaternären Produkt umgesetzt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion der Verbindung der Formel

20



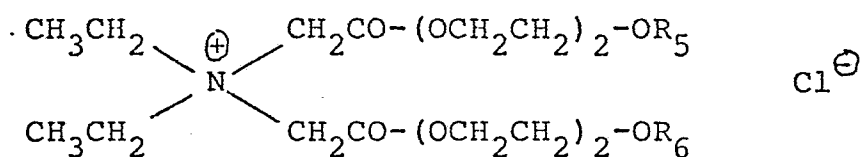
25

Durch Abdestillation des Wassers kann diese Verbindung in reiner Form erhalten werden.

Beispiel 3:

30

Analog Beispiel 2 werden 495 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters aus einem Alkohol mit 60 % C₂₀-Alkyl und 40 % C₂₂-Alkyl, dessen Alkoholkomponente zuvor mit 2 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurde, 365 Teile Diethylamin und nochmals 495 Teile des gleichen Chloressigsäureesters umgesetzt. Als Lösungsmittel verwendet man im ersten Reaktionsschritt Toluol, im zweiten Wasser.



5 $\text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{C}_{20}/\text{C}_{22}\text{-Alkyl}$

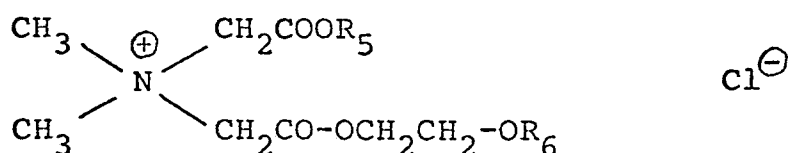
Die Isolierung dieser Verbindung erfolgt wie in Beispiel 2.

Beispiel 4:

10

340 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters, hergestellt aus einem nativen, hydrierten Talgfettalkohol der Kettenverteilung 65 % C_{18} -Alkyl und 35 % C_{16} -Alkyl werden analog Beispiel 1 in 700 Gewichtsteilen Toluol mit 220 Gewichtsteilen Dimethylamin in 250 Teilen Toluol umgesetzt. Als Quaternisierungskomponente dienen 385 Gewichtsteile des Chloressigsäureesters des gleichen, jedoch zuvor mit 1 Mol Ethylenoxid umgesetzten Talgfettalkohols. Man quaternisiert in soviel Wasser, dass eine 20 %ige Dispersion der Verbindung der Formel

20



25

resultiert. Die Isolierung dieser Verbindung erfolgt ebenfalls durch Abdestillation des Wassers.

Beispiel 5:

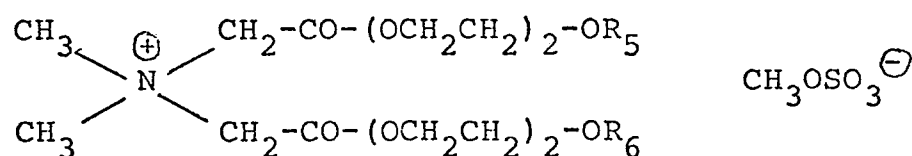
30

680 Gewichtsteile eines Chloressigsäureesters aus einem Alkohol mit 60 % C_{20} -Alkyl und 40 % C_{22} -Alkyl, dessen Alkoholkomponente zuvor mit 2 Mol Ethylenoxid umgesetzt wurde, in 1250 Gewichtsteilen Toluol werden bei 20° C zu einer Lösung von 31 Gewichtsteilen Methylamin und 202 Gewichtsteilen Triethylamin in 250 Gewichtsteilen Toluol getropft. Man rührt 1 Stunde bei 20° C, anschliessend

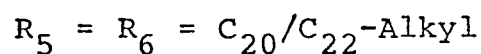
35

7 Stunden bei 60° C nach, filtriert bei 40° C vom ausgefallenen Triethylamin-Hydrochlorid ab und vertreibt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 720 Teile des rohen Methylinodiessigsäurediesters, der unter starkem Rühren in 3400 Gewichtsteilen Wasser von 50° C dispergiert wird. Man tropft 126 Teile Dimethylsulfat zu, wobei die Temperatur 70° C nicht überschreiten sollte. Es resultiert eine 20 %ige stabile Dispersion der quaternären Verbindung der Formel

10



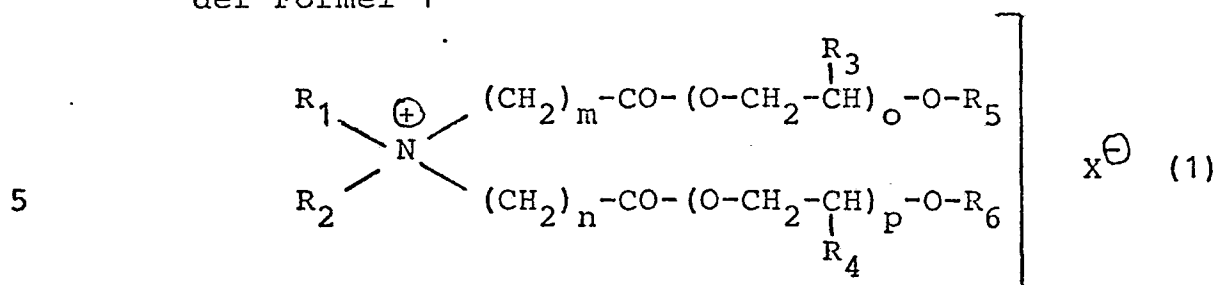
15



Die Reindarstellung dieser Verbindung erfolgt ebenfalls durch Abdestillation des Wassers.

Patentansprüche:

1. Quaternäre Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-ester der Formel 1

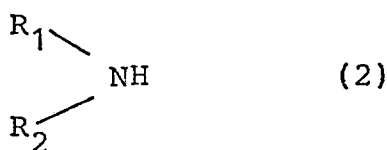


wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 - 4 C-Atomen oder Benzyl, R_3 und R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 24 C-Atomen, m und n Zahlen von 1 bis 4, o und p Zahlen von 0 bis 10, und X ein Halogen-, Methosulfat-, Äthosulfat- oder Alkylphosphat-anion bedeutet.

2. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 22 C-Atomen, X Cl^- , Br^- oder CH_3SO_4^- , m und n 1 oder 2, und o und p Zahlen von 0 bis 5 bedeuten.

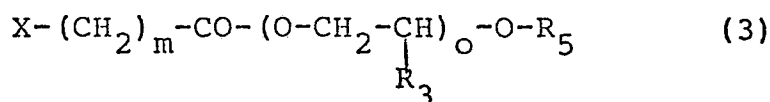
3. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei R_1 und R_2 Methyl, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 C_{10} - C_{22} -Alkyl, X Cl^- , m und n 1, und p und o Zahlen von 0 bis 2 bedeuten.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine Verbindung der Formel 2



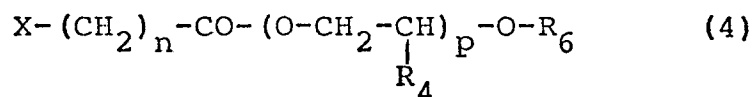
0021431

.. mit einer Verbindung der Formel 3



5

umsetzt, wobei X Halogen bedeutet, und dann mit einer Verbindung der Formel 4

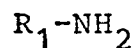


10

umsetzt.

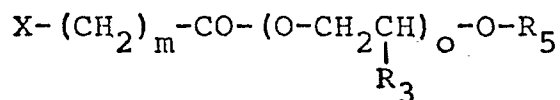
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst 1 Mol einer Verbindung der Formel

15



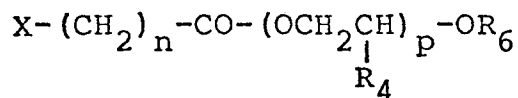
20

mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



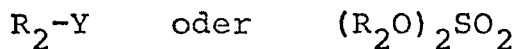
oder

25



umsetzt und dann mit einer Verbindung der Formel

30

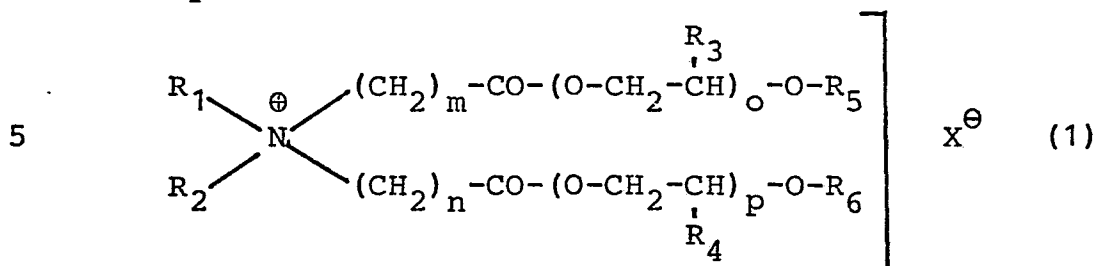


quaterniert, wobei Y Halogen bedeutet.

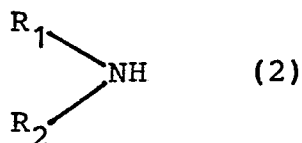
- 35 6. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1 als Wäscheweichspülmittel.

Patentansprüche für Österreich

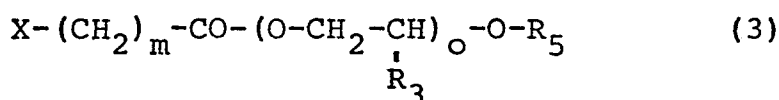
1. Verfahren zur Herstellung von quaternären Alkylamino-di-alkylcarbonsäure-di-estern der Formel 1



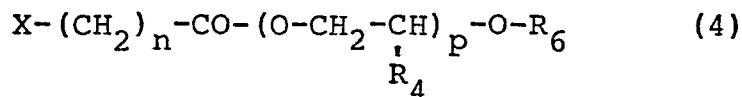
- wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 - 4 C-Atomen oder Benzyl, R_3 und R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 24 C-Atomen, m und n Zahlen von 1 bis 4, o und p Zahlen von 0 bis 10, und X ein Halogen-, Methosulfat-, Äthosulfat- oder Alkylphosphat-anion bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine Verbindung der Formel 2



mit einer Verbindung der Formel 3



umsetzt, wobei X Halogen bedeutet, und dann mit einer Verbindung der Formel 4



umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis

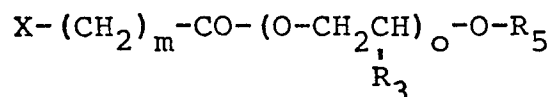
22 C-Atomen, $X \text{ Cl}^-$, Br^- oder CH_3SO_4^- , m und n 1 oder 2, und o und p Zahlen von 0 bis 5 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
5 man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1 und R_2 Methyl, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 C_{10} - C_{22} -Alkyl, $X \text{ Cl}^-$, m und n 1, und p und o Zahlen von 0 bis 2 bedeuten.

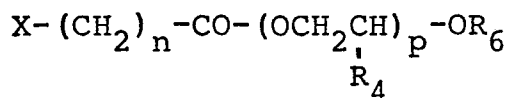
10 4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst 1 Mol einer Verbindung der Formel



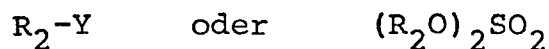
15 mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



20 oder



25 umgesetzt und dann mit einer Verbindung der Formel



quaterniert, wobei Y Halogen bedeutet.

30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1 und R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 22 C-Atomen, $X \text{ Cl}^-$, Br^- oder CH_3SO_4^- , m und n 1 oder 2,
35 und o und p Zahlen von 0 bis 5 bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1 und R_2 Methyl, R_3 und R_4 Wasserstoff, R_5 und R_6 C_{10} - C_{22} -Alkyl, $X Cl^-$, m und n 1, und p und o Zahlen von 0 bis 2 bedeuten.

5

7. Verwendung der Verbindungen der Formel 1, hergestellt nach Anspruch 1 bis 6 als Wäscheweichspülmittel.