

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80103954.6

⑤① Int. Cl.³: **C 07 C 93/18, C 07 C 93/04,**
C 11 D 3/30

⑱ Anmeldetag: 10.07.80

③③ Priorität: 14.07.79 DE 2928603

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

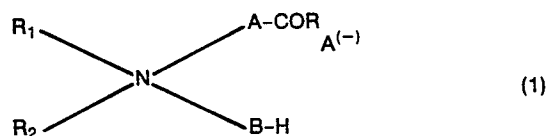
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.01.81
Patentblatt 81/3

⑦② Erfinder: **Hoffmann, Erich, Dr., Unter den Weingärten 8, D-6239 Kriftel (DE)**
Erfinder: **Wagemann, Wolfgang, Dr., Beektwiete 2a, D-2071 Tremsbüttel (DE)**
Erfinder: **Täuber, Günther, Dr., Sebastianistrasse 28, D-5400 Koblenz (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)**

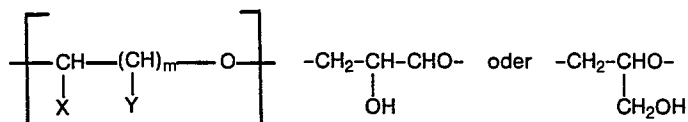
⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑤④ **Quaternäre Ammoniumverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung als Wäscheweichspülmittel.**

⑤⑦ Quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel 1



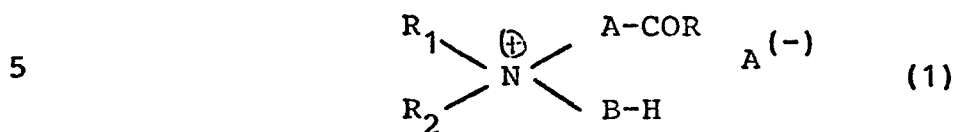
worin R₁ Alkyl, 2-Hydroxyalkyl oder Alkenyl mit jeweils 8 bis 30 C-Atomen, R₂ C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl, A eine Gruppe der Formel



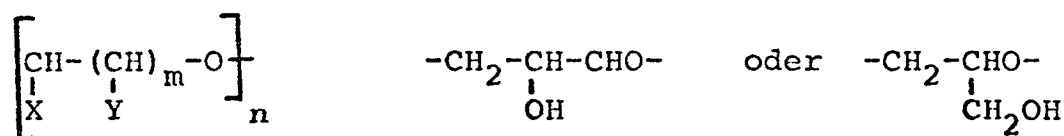
B die gleiche Bedeutung wie A hat und zusätzlich eine C₁-C₄-Alkenylgruppe, R C₈-C₃₀-Alkyl oder Alkenyl, X und Y Wasserstoff oder Methyl, wobei X und Y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sind, m 1 oder 2, n eine Zahl von 1 bis 20 und A⁽⁻⁾ ein Anion bedeutet, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Wäscheweichspülmittel.

Quaternäre Ammoniumverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung als Wäscheweichspülmittel

Gegenstand der Erfindung sind quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel 1



worin R_1 Alkyl, 2-Hydroxialkyl oder Alkenyl mit jeweils 8 bis 30 C-Atomen, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl, oder Benzyl, A eine Gruppe der Formeln



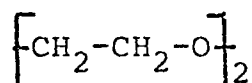
15 B die gleiche Bedeutung wie A hat und zusätzlich eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, R C_8 - C_{30} -Alkyl oder Alkenyl, X und Y Wasserstoff oder Methyl, wobei X und Y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sind, m 1 oder 2, n eine Zahl von 1 bis 20 und $A^{(-)}$ ein Anion bedeutet.

20 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, worin R_1 Alkyl, 2-Hydroxialkyl oder Alkenyl mit jeweils 14 - 24 C-Atomen, R_2 Methyl, R C_{14} - C_{24} -Alkyl oder Alkenyl, m eine Zahl von 1 bis 5, $A^{(-)}$ ein Halogen-, Methosulfat- oder

25 Methophosphat-Ion bedeutet und A, B, X, Y und m die oben genannte Bedeutung haben.

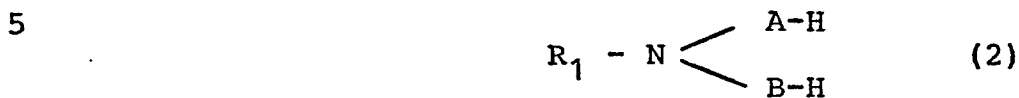
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel 1, worin R_1 C_{16} - C_{18} -Alkyl oder Alkenyl, R_2 Methyl, R C_{16} - C_{18} -

30 Alkyl oder Alkenyl, A und B eine Gruppe der Formel



und A⁽⁻⁾ ein Chlorid- oder Methosulfat-Ion bedeutet.

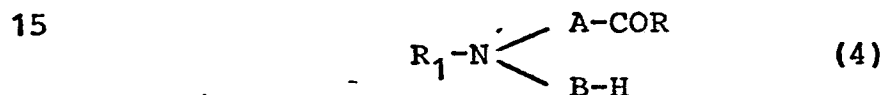
Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel 2



zunächst mit einer Säure der Formel 3



oder dem entsprechenden Säurechlorid umgesetzt. Dabei erhält man als Zwischenprodukt die Verbindung der Formel 4



die dann mit einer Verbindung der Formeln



quaterniert wird, wobei Z Halogen bedeutet.

Die Umsetzung in der ersten Stufe erfolgt vorzugsweise mit der freien Fettsäure in Abwesenheit von Lösungsmitteln und bei Temperaturen von ca. 130 bis 180°C, vorzugsweise 150 bis 170°C. Zur Beschleunigung der Reaktion setzt man vorteilhaft geringe Mengen eines sauren Katalysators zu, wie etwa p-Toluolsulfonsäure. Das Molverhältnis der Fettsäure der Formel 3 zu dem Aminoxalkylat der Formel 2 beträgt 0,7 bis 1,1 vorzugsweise 0,7 bis 0,9 Mol Fettsäure auf 1 Mol Aminoxalkylat. Das so erhaltene Zwischenprodukt der Formel 4 wird dann in einem Alkohol gelöst oder in Wasser dispergiert und mit einer Verbindung der obigen Formeln in üblicher Weise quaterniert bei Temperaturen unterhalb 100°C, vorzugsweise bei 40 - 80°C. Man

- kann diese Reaktion auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführen. Beim Arbeiten in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel erhält man Konzentrate mit einem Gehalt von ca. 20 bis 35 Gew.-% der Verbindung der Formel 1.
- 5 Durch Abdestillieren des Wassers bzw. Lösungsmittels lassen sich die Verbindungen der Formel 1 in reiner Form gewinnen. Die Konzentrate können aber auch zum weiteren Gebrauch direkt verdünnt werden auf einen Gehalt von ca. 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%.
- 10 Die als Ausgangsprodukte dienenden Verbindungen der Formel 2 sind als solche bekannt. Sie werden erhalten durch Oxalkylierung von Fettalkylaminen oder durch Reaktion von Fettaminen mit 2,3-Epoxypropanol. Als Fettalkylamine
- 15 kommen beispielsweise Dodecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Oleyl-, Behenyl- oder bevorzugt Stearylamin in Frage oder Gemische solcher Fettalkylamine, die sich von natürlich vorkommenden Fetten wie etwa Cocosöl oder Talg ableiten.
- 20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 eignen sich als Wäscheweichspülmittel und werden in Form wäßriger Dispersionen mit einem Wirksubstanzgehalt von 1 bis 15 Gew.-% meist 4 - 10 Gew.-% der Verbindungen der Formel 1 im Anschluß an die Wäsche des Textilmaterials in das
- 25 letzte Spülbad gegeben. Danach wird das Textilmaterial getrocknet. Diese Wäscheweichspülmittel können außerdem noch weitere Substanzen und Hilfsmittel enthalten wie sie üblicherweise in Wäscheweichspülmitteln mitverwendet werden. Hierzu gehören z.B. kationische oder nichtionische
- 30 oberflächenaktive Substanzen, Elektrolyte, Absäuerungsmittel, organische Komplexbildner, optische Aufhellungsmittel oder Lösungsvermittler sowie Farb- und Duftstoffe. Die Produkte dienen zur zusätzlichen Beeinflussung des Warengriiffs oder sonstiger Eigenschaften der zu behandelnden Textilien
- 35 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 der Einsatz als Wäschennachbehandlungsmittel für Frottee- und Leibwäsche.

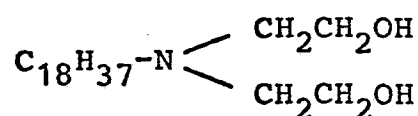
Die Herstellung der neuen quartären Ammoniumverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung wird in folgenden Beispielen weiter erläutert. Sofern nicht anders angegeben beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

15

Beispiel 1

In einem 500 ml Kolben, versehen mit Rührer, Stickstoffeinlaß, Kontaktthermometer und absteigendem Kühler, werden 171,5 g der Verbindung der Formel

20



104 g Stearinsäure, 2 g Hydrazinhydrat und 2 g p-Toluolsulfonsäure unter Stickstoff vorgelegt und langsam auf 150°C erhitzt. Nach einer Stunde wird die Temperatur auf 175°C erhöht und solange beibehalten, bis die Säurezahl kleiner als 6 ist. Das freiwerdende Reaktionswasser wird dabei kontinuierlich abdestilliert. Danach läßt man auf 70°C abkühlen, versetzt mit ca. 112 ml warmen Wasser und überführt die 70°C warme Mischung in einen 1 Liter Autoklaven. Nach Verschließen des Autoklaven wird 2 x Stickstoff aufgedrückt und vorsichtig entspannt. Danach wird aus einer Bombe bei 70 - 80°C solange Methylchlorid gasförmig aufgedrückt, bis ein Druck von 5 bar erreicht ist. Man rührt zwei Stunden bei 60°C nach und entspannt vorsichtig. Man erhält ca. 400 g einer bei Raumtemperatur wachsartiger Masse mit

einem Feststoffgehalt von ca. 75 %.

Beispiel 2

- In einer Apparatur wie bei Beispiel 1 werden 231 g der Ausgangsverbindung aus Beispiel 1 und 109,5 g Stearinsäure (Molverhältnis Aminoxethylat: Stearinsäure 1 : 0,7 umgesetzt wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach 7 h bei 175°C werden 323 g Monoester mit einer Säurezahl von 4,5 erhalten. Es werden 30 Gewichtsprozent warmes Wasser hinzugesetzt und die 70°C warme Mischung in einen 1 Liter Autoklaven überführt. Nach Spülung mit Stickstoff wird aus einer Bombe bei 70 - 80°C solange gasförmiges Methylchlorid aufgedrückt, bis ein konstanter Druck von 5 bar erreicht wird. Man rührt zwei Stunden bei 60°C nach und entspannt vorsichtig. Man erhält 440 g einer bei Raumtemperatur wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt von 74 %.

Beispiel 3

- In einer Apparatur wie in Beispiel 1 erwähnt werden 120 g der Verbindung der Formel



- und 71,2 g Talgfettsäure (Molverhältnis Aminoxethylat: Talgfettsäure 1:0,8) wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt. Nach 7 h bei 175°C werden 179 g Ester mit einer Säurezahl von 5,1 erhalten. Es werden 30 Gewichtsprozent Wasser hinzugesetzt und die 70 - 75°C warme Mischung in einem 1 Liter Autoklaven überführt. Nach Spülung mit Stickstoff wird aus einer Bombe bei 70 - 80°C solange gasförmiges Methylchlorid aufgedrückt, bis ein konstanter Druck von 5 bar erreicht ist. Man rührt zwei Stunden bei 60°C nach und entspannt vorsichtig. Man erhält ca. 270 g einer wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt von 73 %.

Beispiel 4

In einer Apparatur wie bei Beispiel 1 werden 184 g Di-
(2,3-dihydroxypropyl)stearylamin und 100 g Stearinsäure
(Molverhältnis Aminoxalkylat : Stearinsäure 1:0,89) wie
5 in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt. Nach 7 h bei 175°C
werden 270 g Monoester mit einer Säurezahl von 5 erhalten.
Es werden ca. 30 Gewichtsprozent warmes Wasser hinzu-
gesetzt und die 70°C warme Mischung in einen 1 Liter
Autoklaven überführt. Nach Spülung mit Stickstoff wird
10 aus einer Bombe bei 70 - 80°C solange Methylchlorid gas-
förmig aufgedrückt bis ein konstanter Druck von 5 bar
erreicht wird. Man rührt zwei Stunden bei 60°C nach und
entspannt vorsichtig. Man erhält 400 g einer bei Raum-
temperatur wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt
15 von 75 %.

Beispiel 5

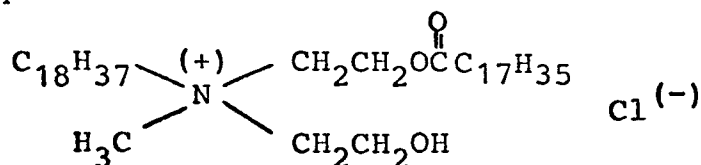
In einer Apparatur wie bei Beispiel 1 werden 176 g Di-
2-hydroxyethyl -(2-hydroxypentadecyl/octadecyl)amin und
20 117 g Stearinsäure (Molverhältnis Aminoxethylat : Stearin-
säure 1/0,91) wie beschrieben umgesetzt. Nach 7 h bei
175°C werden 279 g Kondensationsprodukt mit einer Säure-
zahl von 6 erhalten. Es werden 30 Gewichtsprozent warmes
Wasser hinzugesetzt und die 70°C warme Mischung in einen
25 1 Liter Autoklaven überführt. Nach Spülung mit Stickstoff
wird aus einer Bombe bei 70 - 80°C solange Methylchlorid
aufgedrückt, bis ein konstanter Druck von 5 bar erreicht
ist, Man rührt zwei Stunden bei 60°C nach und entspannt
vorsichtig. Man erhält 420 g einer bei Raumtemperatur
30 wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt von 72 %.

Beispiel 6

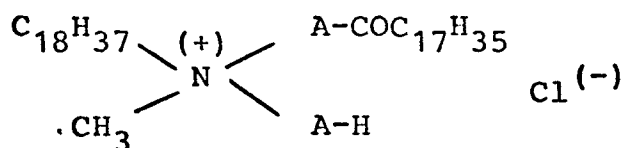
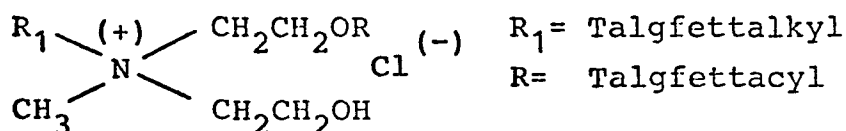
In einer Apparatur wie bei Beispiel 1 werden 156 g Methyl-
(2,3-dihydroxypropyl)-stearylamin und 91 g Stearinsäure
35 (Molverhältnis Aminoxalkylat : Stearinsäure 1:0,88) wie

5 Nach Spülung mit Stickstoff wird aus einer Bombe bei
70 - 80°C solange Methylchlorid gasförmig aufgedrückt
bis ein konstanter Druck von 5 bar erreicht wird. Man
rührt zwei Stunden bei 60°C nach und entspannt vor-
sichtig. Man erhält 360 g einer bei Raumtemperatur
10 wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt von 71 %.

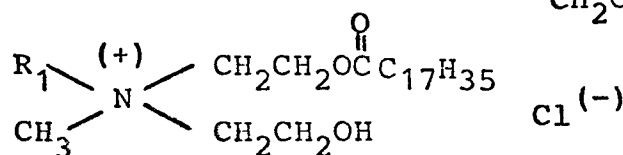
15



20



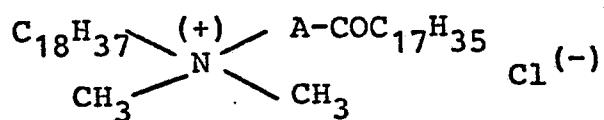
30



35

R₁ = Gemisch aus 2-Hydroxipentadecyl und Octadecyl

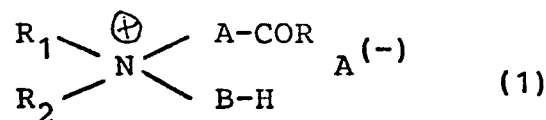
Beispiel 6:



A= Gemisch der Gruppen $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CHO}-$ und $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CHO}}-$

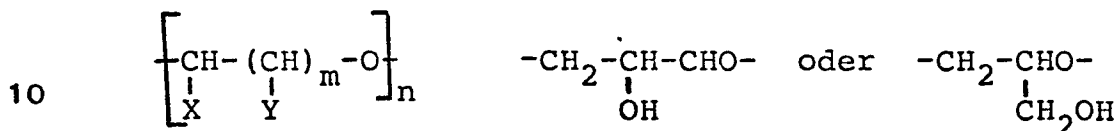
Patentansprüche:

1. Quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel 1



5

worin R_1 Alkyl, 2-Hydroxialkyl oder Alkenyl mit jeweils 8 bis 30 C-Atomen, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl, A eine Gruppe der Formeln



10

15

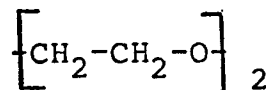
B die gleiche Bedeutung wie A hat und zusätzlich eine C_1 - C_4 -Alkenylgruppe, R C_8 - C_{30} -Alkyl oder Alkenyl, X und Y Wasserstoff oder Methyl, wobei X und Y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sind, m 1 oder 2, n eine Zahl von 1 bis 20 und $A^{(-)}$ ein Anion bedeutet.

20

2. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei R_1 Alkyl, 2-Hydroxialkyl oder Alkenyl mit jeweils 14 bis 24 C-Atomen, R_2 Methyl, R C_{14} - C_{24} -Alkyl oder Alkenyl, m eine Zahl von 1 bis 5, $A^{(-)}$ ein Halogen-, Methosulfat- oder Methophosphat-Ion bedeutet und A, B, X, Y und m die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

25

3. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei R_1 C_{16} - C_{18} -Alkyl oder Alkenyl, R_2 Methyl, R C_{16} - C_{18} -Alkyl oder Alkenyl, A und B eine Gruppe der Formel



30

und $A^{(-)}$ ein Chlorid- oder Methosulfat-Ion bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel

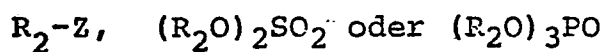


zuerst mit einer Säure der Formel



10

oder dem entsprechenden Säurechlorid und dann mit einer Verbindung der Formeln



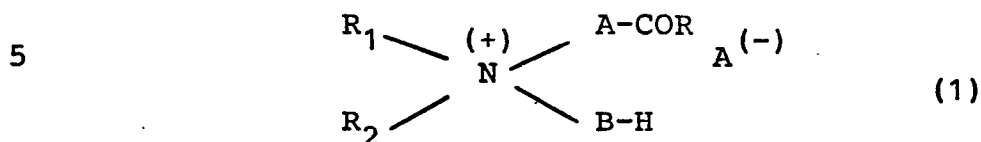
15

umsetzt wobei Z Halogen bedeutet.

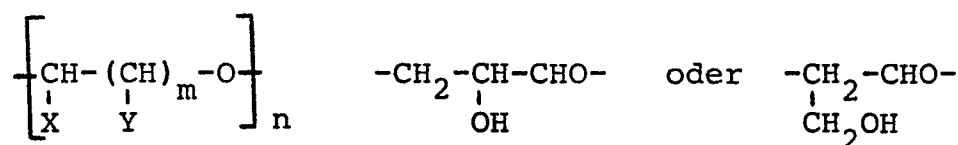
4. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Wäscheweichspülmittel.

Patentansprüche Österreich

1. Verfahren zur Herstellung von Quaternären Ammoniumverbindungen der Formel 1



10 worin R_1 Alkyl, 2-Hydroxyalkyl oder Alkenyl mit jeweils 8 bis 30 C-Atomen, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl, A eine Gruppe der Formeln



15 B die gleiche Bedeutung wie A hat und zusätzlich eine C_1 - C_4 -Alkenylgruppe, R C_8 - C_{30} -Alkyl oder Alkenyl, X und Y Wasserstoff oder Methyl, wobei X und Y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sind, m 1 oder 2, n eine Zahl von 1 bis 20 und $A^{(-)}$ ein Anion bedeutet,
20 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



zuerst mit einer Säure der Formel

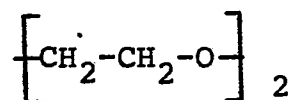


oder dem entsprechenden Säurechlorid und dann mit einer Verbindung der Formeln

30 R_2-Z , $(R_2O)_2SO_2$ oder $(R_2O)_3PO$
umsetzt wobei Z Halogen bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
35 man solche Verbindungen der Formel 1 herstellt, wobei R_1 Alkyl, 2-Hydroxyalkyl oder Alkenyl mit jeweils

- 5 14 bis 24 C-Atomen, R₂ Methyl, R C₁₄-C₂₄-Alkyl oder Alkenyl, m eine Zahl von 1 bis 5, A⁽⁻⁾ ein Halogen-, Methosulfat- oder Methophosphat-Ion bedeutet und A, B, X, Y und m die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Verbindungen der Formel 1 herstellt, wobei R₁ C₁₆-C₁₈-Alkyl oder Alkenyl, R₂ Methyl, R C₁₆-C₁₈-Alkyl oder Alkenyl, A und B eine Gruppe der Formel



und A⁽⁻⁾ ein Chlorid- oder Methosulfat-Ion bedeutet.