

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 80105053.5

⑤① Int. Cl.³: **C 07 C 103/54**
C 11 D 1/62

⑳ Anmeldetag: 26.08.80

③① Priorität: 07.09.79 DE 2936121

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.81 Patentblatt 81/11

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

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

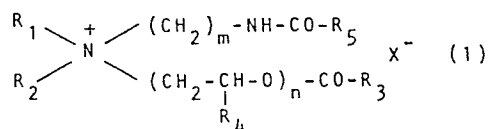
⑦② Erfinder: Wagemann, Wolfgang, Dr.
Beekwiete 2a
D-2071 Tremsbüttel(DE)

⑦② Erfinder: May, Adolf, Dr.
Dahlienweg 5
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

⑦② Erfinder: Bücking, Hans-Walter, Dr.
In den Padenwiesen 30
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑤④ Quaternäre Ester von Hydroxialkylamidoaminen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Wäscheweichspülmittel.

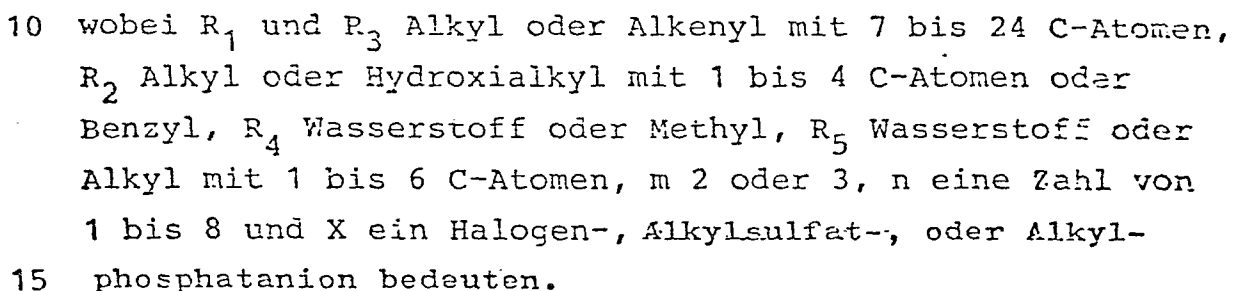
⑤⑦ Quaternäre Ester von Hydroxialkylamidoaminen mit der allgemeinen Formel 1



wobei R₁ und R₃ Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 24 C-Atomen, R₂ Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl, R₄ Wasserstoff oder Methyl, R₅ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, m 2 oder 3, n eine Zahl von 1 bis 8 und X ein Halogen-, Alkylsulfat- oder Alkylphosphatanion bedeuten. Diese Verbindungen dienen als Wäscheweichspülmittel.

EP 0 025 165 A1

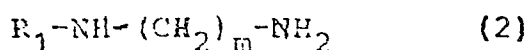
Gegenstand der Erfindung sind quaternäre Ester von Hydroxialkylamidoaminen mit der allgemeinen Formel 1



Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, worin R_1 und R_3 Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 22 C-Atomen, R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder Benzyl, R_4 Wasserstoff, R_5 Wasserstoff oder Methyl, $m = 3$, n eine Zahl von 1 bis 5 und X ein Chlorid-, Bromid- oder Methosulfat-Anion bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel 1, worin R_1 und R_3 Alkyl mit 15 bis 22 C-Atomen, R_2 Methyl, R_4 Wasserstoff, R_5 Wasserstoff oder Methyl, $m = 3$, n eine Zahl von 1 bis 3 und X ein Chlorid- oder Methosulfat-Anion bedeuten.

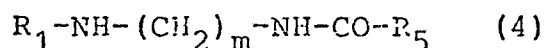
30 Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man zunächst ein Diamin der allgemeinen Formel 2



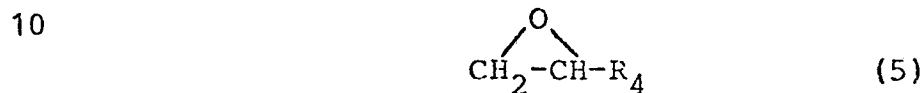
in äquimolarer Menge mit einer Carbonsäure der allgemeinen Formel 3



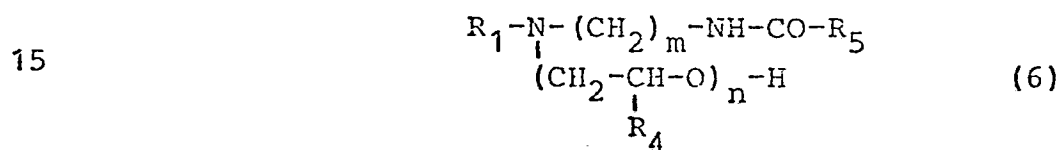
5 umgesetzt. Das resultierende Amidoamin der Formel 4



wird im zweiten Reaktionsschritt mit einem Alkylenoxid der Formel 5



zum Hydroxialkylamidoamin der Formel 6



umgesetzt.

20 Diese Verbindung wird mit einer Fettsäure $R_3\text{COOH}$ verestert und im letzten Schritt mit einem Alkylierungsagens der Formel R_2X zu den erfindungsgemäßen quaternären Estern umgesetzt.

25 Die Reaktion des Diamins (2) in der ersten Stufe mit der Carbonsäure (3) erfolgt in einem inerten Lösungsmittel oder bevorzugt in Substanz bei Temperaturen von 120 bis 200°C, bevorzugt bei 140 bis 180°C unter gleichzeitigem Entfernen des gebildeten Reaktionswassers. Es versteht sich, daß
30 anstelle der freien Säuren auch Derivate wie Säurechloride oder Säureanhydride Verwendung finden können. Der vollständige Reaktionsablauf wird über die Säurezahl kontrolliert.

Die resultierenden Amidoamine (4) werden in bekannter Weise
35 se mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, Gemischen dieser beiden oder mit beiden Agenzien



nacheinander, bevorzugt jedoch mit Ethylenoxid allein zu den Hydroxialkylamidoaminen (6) umgesetzt.

- Die Veresterung der Hydroxiamidoamine (6) wird nach bekannten Verfahren in höhersiedenden inerten Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol oder bevorzugt in Substanz mit stöchiometrischen oder leicht unterstöchiometrischen Mengen einer Fettsäure R_3COOH durchgeführt. Bei Veresterung in einem Lösungsmittel wählt man als Reaktionstemperatur zweckmäßigerweise die Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches und entfernt das gebildete Reaktionswasser azeotrop. Bei Veresterung in Substanz wird das Reaktionswasser direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Die Reaktionstemperaturen liegen hier bei 140 bis 220°C, bevorzugt bei 150 bis 180°C. Zur Beschleunigung der Reaktion verwendet man einen sauren Katalysator wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Die Vollständigkeit der Reaktion wird über die Bestimmung der Säurezahl kontrolliert.
- Die so erhaltenen Ester der Hydroxialkylamidoamine werden dann in einem Alkohol gelöst oder bevorzugt in Wasser dispergiert und mit einem Alkylierungsmittel R_2X bei Temperaturen unter 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C zu den erfindungsgemäßen quaternären Produkten umgesetzt.
- Man kann diese Reaktion auch ohne jedes Lösungsmittel durchführen. Nach Abdestillieren des Wassers oder des Lösungsmittels erhält man so die reinen Verbindungen der Formel (1). Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung arbeitet man in wäßriger Dispersion, wobei direkt 20 %ige wäßrige Dispersionen der Verbindungen (1) anfallen, die nach entsprechender Verdünnung mit Wasser und Konfektionierung direkt als Wäscheweichspülmittel verwendet werden können.
- Bevorzugt eingesetzte Diamine der Formel (2) sind die technisch verfügbaren Produkte Talgfettpropylendiamin oder Stearylpropylendiamin. Es ist aber gemäß der Erfin-



5 dung ebenso gut möglich, andere Diamine mit mehr oder weniger breiter Alkylkettenverteilung zu verwenden. Solche Diamine werden in bekannter Weise durch Anlagerung von Acrylnitril an primäre Fettamine und anschließende katalytische Hydrierung der Propionitrile hergestellt. Zur Amidierung mit der Carbonsäure 3 setzt man bevorzugt Ameisensäure oder Essigsäure ein.

10 Zur Veresterung geeignete Fettsäuren sind Produkte auf natürlicher oder synthetischer Basis wie z.B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure oder verzweigtkettige Verbindungen aus der Oxo-Synthese wie z.B. Isostearinsäure bzw. Gemische der genannten, wie sie z.B. aus natürlichen Schnitten anfallen, die sich vom Cocosöl
15 oder Talg ableiten. Als Alkylierungsmittel verwendet man zweckmäßigerweise bevorzugt Methylchlorid oder Dimethylsulfat.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) eignen sich als Wäscheweichspülmittel und werden in Form wässriger Dispersionen mit einem Wirkstoffgehalt von 1 bis 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 Textil-
25 material 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 oberflächenaktive Substanzen, Elektrolyte,
30 Absäuerungsmittel, organische Komplexbildner, Optische Aufheller oder Lösungsvermittler sowie Farb- und Duftstoffe. Die Produkte dienen zur zusätzlichen Beeinflussung des Warengriiffs oder sonstiger Eigenschaften der zu behandelnden Textilien oder zur Viskositätseinstellung, der
35 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
5 einen angenehmen und weichen Griff. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz als Wäschennachbehandlungsmittel für Frottée- und Leibwäsche.

10 Beispiel 1:

180 g (0,5 Mol) technisches Talgfettpropylendiamin werden aufgeschmolzen. Bei 70°C tropft man 23,5 g (0,5 Mol) 98 %ige Ameisensäure hinzu und verrührt gut. Nun wird Stickstoff übergelagert und innerhalb von 15 Minuten auf
15 155°C aufgeheizt. Das gebildete Reaktionswasser destilliert über einen absteigenden Kühler ab. Nach zweistündigem Rühren bei 155°C ist die Säurezahl kleiner als 1. Das Produkt wird in einen Autoklav überführt. Man gibt 0,6 g frisch gepulvertes Natriumhydroxid zu, heizt auf
20 145°C und drückt bei einem Maximaldruck von 4 bar insgesamt 44 g (1 Mol) Ethylenoxid auf. Nach vollständiger Zugabe wird 2 Stunden bei 140°C nachgerührt und abkühlen gelassen. Zur Entfernung eventuell noch vorhandener Reste an Ethylenoxid wird bei 50°C unter Vakuum 1 Stunde
25 ein mittelstarker Stickstoffstrom durch die Reaktionsmischung geleitet. Man erhält 235 g gießbares, viskoses Produkt, das in einen Glaskolben überführt wird. Man gibt 122 g (0,45 Mol) technische Stearinsäure, 0,3 g p-Toluolsulfonsäure und 0.25 g Hydrazinhydrat zu und erhitzt
30 unter Überlagerung mit Stickstoff auf 170°C. Dabei destilliert Wasser über einen absteigenden Kühler ab. Nach vierstündigem Rühren bei 170°C ist die Säurezahl kleiner als 5. Man erhält 348 g einer wachsartigen, gelblichen Masse, die in aufgeschmolzenem Zustand wieder in einen Autoklav
35 überführt wird. Unter gutem Rühren fügt man 1400 ml 70°C heißes Wasser portionsweise zu, so daß eine feine Dis-



persions des Esters gebildet wird. Der Autoklav wird verschlossen und bei 70°C solange Methylchlorid aufgedrückt bis ein konstanter Druck von 4 bar erhalten wird. Nach dem Abkühlen und Entspannen wird zur Entfernung von

5 CH_3Cl -Resten dreimal mit Stickstoff gespült. Man erhält eine 20 %ige wäßrige Dispersion des erfindungsgemäßen Produktes. Der Quaternisierungsgrad beträgt mehr als 95 %.

Beispiel 2

10 Es wird nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit folgenden Einsatzmengen vorgegangen:

	218	g	(0,5 Mol) techn. Stearylpropylendiamin	
	30	g	(0,5 Mol) Essigsäure	
15			($\longrightarrow$ Säurezahl 2 - 3)	
	0,3	g	NaOH-Pulver	
	22	g	(0,5 Mol) Ethylenoxid	) Gemisch
	20	g	(0,35 Mol) Propylenoxid	
	0,3	g	p-Toluolsulfonsäure	
20	0,2	g	Hydrazinhydrat	
	140	g	(0,5 Mol) Talgfettsäure techn.	
	1600	ml	Wasser ($\longrightarrow$ Säurezahl <5)	
	CH_3Cl		bis 4 bar (Quaternisierungsgrad > 95 %)	

Zur Vereinfachung kann die gesamte Synthese im Autoklaven

25 durchgeführt werden. Bei den Kondensationsschritten müssen in diesem Falle Vorrichtungen zum Zutropfen und Abdestillieren angebracht werden.

Beispiel 3

30 Analog Beispiel 1 mit folgenden Einsatzprodukten:

	163	g	(0,5 Mol) Octadecylpropylendiamin
	23,5	g	(0,5 Mol) Ameisensäure 98 %ig
			($\longrightarrow$ Säurezahl <1)
	0,3	g	NaOH-Pulver
35	33	g	(0,75 Mol) Ethylenoxid



- 0,3 g p-Toluolsulfonsäure
 0,2 g Hydrazinhydrat
 142 g (0,5 Mol) Stearinsäure (reiner C₁₈-Schnitt)
 (—→ Säurezahl 3 - 4)
 5 1400 ml Wasser

Dem suspendierten Ester werden bei 70°C (0,49 Mol) Dimethylsulfat zugetropft (pH = 3). Nach zweistündigem Nachrühren wird mit 2n-NaOH auf pH = 6 eingestellt
 10 (Quaternisierungsgrad > 97 %).

Beispiel 4

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen:

- 15 180 g (0,5 Mol) Talgfettpropylendiamin techn.
 23,5 g (0,5 Mol) Ameisensäure 98 %ig
 (—→ Säurezahl < 1)
 0,3 g NaOH-Pulver
 51 g (1,15 Mol) Ethylenoxid
 20 0,3 g p-Toluolsulfonsäure
 0,2 g Hydrazinhydrat
 160 g (0,5 Mol) Behensäure
 (—→ Säurezahl 4 - 5)
 1560 ml Wasser
 25 62 g Dimethylsulfat
 (Quaternisierungsgrad > 97 %)

Beispiel 5

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen:

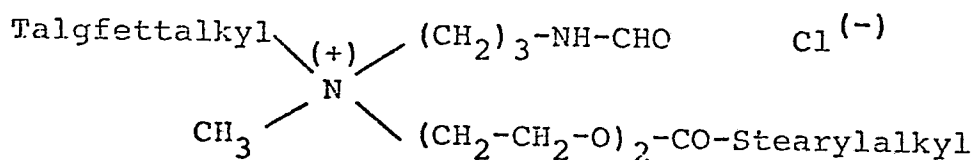
- 30 218 g (0,5 Mol) Stearylpropylendiamin techn.
 30 g (0,5 Mol) Essigsäure
 (—→ Säurezahl 2 - 3)
 0,3 g NaOH-Pulver
 44 g Ethylenoxid
 35 0,3 g p-Toluolsulfonsäure
 0,2 g Hydrazinhydrat



108 g (0,4 Mol) Stearinsäure techn.
 (—→ Säurezahl < 5)
 1520 g Wasser
 CH₃Cl bis 4 bar
 5 (Quaternisierungsgrad > 95 %)

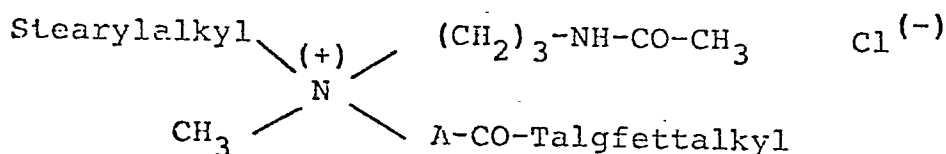
Die Konstitution der nach den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Verbindungen der Formel 1 ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

10 Beispiel 1:



15

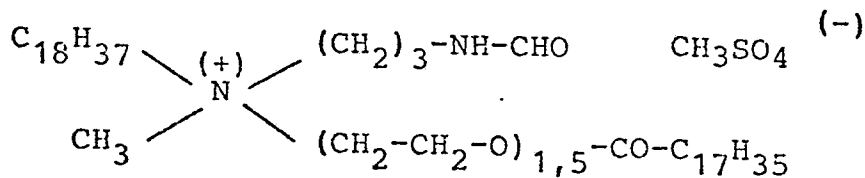
Beispiel 2:



20

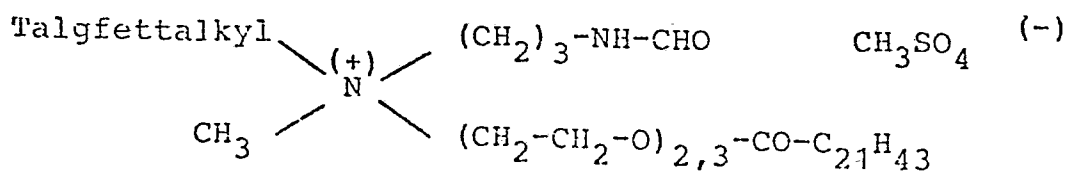
A = statistisches Gemisch aus 1 Mol -CH₂-CH₂-O-
 und 0,7 Mol -CH₂-CH(O-CH₃)-O-

25 Beispiel 3:



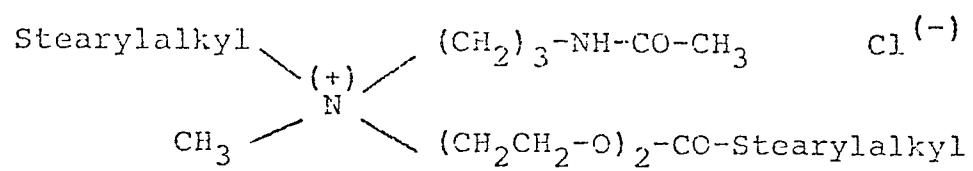
30

Beispiel 4:



35

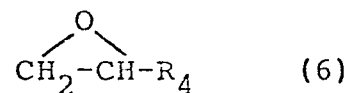


Beispiel 5:

mit einer Verbindung der Formel 3



5 umsetzt, die resultierende Verbindung mit einer Verbindung der Formel 6



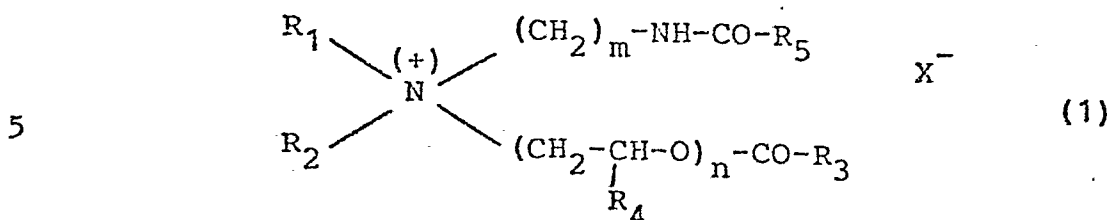
10 umsetzt, das Produkt mit einer Fettsäure $R_3\text{COOH}$ verestert und anschließend mit einem Alkylierungsmittel $R_2\text{X}$ quaternisiert.

5. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1 als Wäscheweichspülmittel.

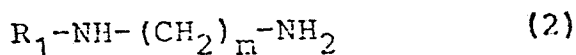


Patentansprüche für Österreich:

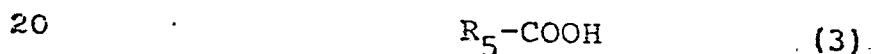
1. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1



10 wobei R_1 und R_3 Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 24 C-Atomen, R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl, R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, m 2 oder 3, n eine Zahl von 1 bis 8 und X ein Halogen-, Alkylsulfat-, oder Alkylphosphatanion bedeuten,
 15 dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine Verbindung der Formel 2



mit einer Verbindung der Formel 3



umsetzt, die resultierende Verbindung mit einer Verbindung der Formel 6



umsetzt, das Produkt mit einer Fettsäure R_3COOH verestert und anschließend mit einem Alkylierungsmittel R_2X quaternisiert.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1 und R_3 Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 22 C-Atomen, R_2 Alkyl oder Hydroxialkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder Benzyl, R_4 Wasserstoff, R_5 Wasserstoff oder Methyl,



0025165

-13 -

HOE 79/F 244
Osterreich

m = 3, n eine Zahl von 1 bis 5 und X ein Chlorid-,
Bromid- oder Methosulfat-Anion bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
5 man eine Verbindung der Formel 1 herstellt, wobei R_1
und R_3 Alkyl mit 15 bis 22 C-Atomen, R_2 Methyl, R_4
Wasserstoff, R_5 Wasserstoff oder Methyl, m= 3, n eine
Zahl von 1 bis 3 und X ein Chlorid oder Methosulfat-
Anion bedeuten.
- 10
4. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch
1 als Wäscheweichspülmittel.

BAD ORIGINAL





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025165

Nummer der Anmeldung

EP 80105053.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A1 - 2 725 780 (MIRANOL + Beispiel 2 + --	1, AT1	C 07 C 103/54 C 11 D 1/62
	US - A - 4 039 565 (P.E. THROCK- MORTON et al.) + Gesamt + --	1,4, AT1	
	DE - A - 2 104 475 (HENKEL & CIE) + Ansprüche + ----	1,5, AT1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 C 103/00 C 11 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	25-11-1980	HOFBAUER	