


 (12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 (21) Anmeldenummer: 82100856.2

 (51) Int. Cl.³: **C 07 C 143/16**

C 07 C 143/14, A 62 D 1/00


 (22) Anmeldetag: 06.02.82


 (30) Priorität: 11.02.81 DE 3104766

 (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.82 Patentblatt 82/33

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

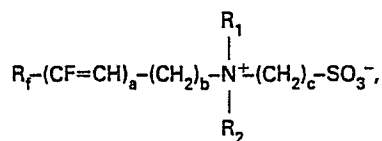
 (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

 (72) Erfinder: Ehrl, Winfried, Dr.
Stethaimer Strasse 4
D-8262 Neuötting(DE)

 (72) Erfinder: Jung, Siegfried
Hessenring 77
D-6367 Karben(DE)

 (54) Fluorhaltige Alkylsulfobetaine, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

 (57) Es werden fluorhaltige Alkylsulfobetaine der allgemeinen Formel



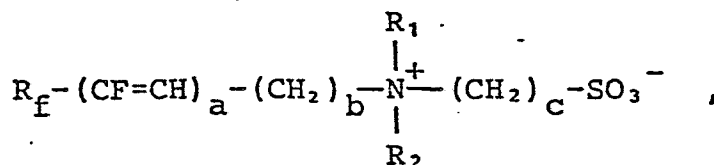
worin R_f einen Perfluoralkylrest mit 3 bis 16 C-Atomen, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Alkylreste oder Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, a Null oder 1 ist, b den Wert 1 für $a = 1$ und die Werte 1 bis 4 für $a = 0$ annimmt, sowie c 3 oder 4 ist, beschrieben. Diese werden hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden fluorhaltigen Amine mit Propan- oder Butansulton in organischen Lösungsmitteln. Die Verbindungen zeichnen sich insbesondere durch hohe grenzflächenaktive Wirksamkeit an der Grenzfläche von Wasser zu nicht mischbaren organischen Flüssigkeiten und Verträglichkeit mit anderen Tensiden aus. Sie eignen sich als Nachbehandlungsmittel (Hilfssdispergatoren) für Dispersionen von Fluorpolymeren und als Mischungskomponenten in Feuerlöschmitteln.

EP 0 057 925 A1

Fluorhaltige Alkylsulfobetaine, Verfahren
zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft fluorhaltige Alkylsulfobetaine, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

5 Die neuen Verbindungen haben die allgemeine Formel



10

worin R_f einen Perfluoralkylrest mit 3 bis 16 C-Atomen, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Alkylreste oder Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, a Null oder 1 ist, b den Wert 1 für $a = 1$ und die Werte 1 bis 4 für $a = 0$ annimmt, sowie c 3 oder 4 ist.

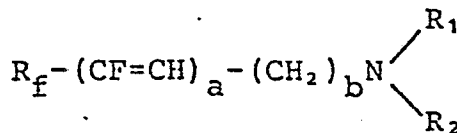
15

Vorzugsweise bedeutet R_1 und R_2 , gleich oder verschieden, in diesen Verbindungen einen Alkylrest oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen und a den Wert 1.

20

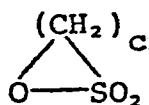
Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten fluorhaltigen Alkylsulfobetaine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein fluorhaltiges Amin der allgemeinen Formel

25



worin R_f , R_1 , R_2 , a und b die oben definierte Bedeutung haben, mit einem Sulton der allgemeinen Formel

5



worin c die oben definierte Bedeutung hat, in einem organischen Lösungsmittel zur Reaktion bringt.

- 10 Die als Ausgangsverbindung eingesetzten fluorierten Amine sind bekannt, sie können beispielsweise nach Methoden hergestellt werden, wie sie in der US-PS 3 257 407, der US-PS 3 535 381, der DE-AS 16 68 794, der DE-OS 17 68 939 oder der DE-OS 21 41 542 beschrieben sind. Als Sulfoalkylierungsmittel dienen Propan-
- 15 sulton oder Butansulton. Die Reaktion wird in einem organischen Lösungsmittel vorgenommen, das gegenüber den Reaktionspartnern inert sein muß. Geeignete Lösungsmittel für die Umsetzung sind beispielsweise
- 20 Methanol, Ethanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Aceton. Die zweckmäßige Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 50 bis 100 °C, die Reaktion erfolgt unter im wesentlichen drucklosen Bedingungen. Bei diesen Temperaturen dauert die Sulfoalkylierung zwischen
- 25 1 und 10 Stunden. Die Sultone sollten zweckmäßig nicht über den stöchiometrisch erforderlichen Anteil hinaus eingesetzt werden, da sie toxisch sind. Nach Beendigung der Sulfoalkylierung können die fluo-
- 30 rierten Alkylsulfofetaine durch Abdestillieren des Lösungsmittels in fester Form gewonnen werden. Für viele Anwendungszwecke kann jedoch auch die aus der Sulfoalkylierung anfallende Lösung der Produkte im organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Sulfoalkylierung kann auch mit Gemischen von fluo-
- 35 rierten Aminen ($a = \text{Null und } 1$) durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Alkylsulfobetaine der oben definierten Formel zeichnen sich durch eine beträchtliche Erniedrigung der Oberflächenspannung (Wasser/Luft) und insbesondere durch eine hohe grenzflächen-

5 aktive Wirksamkeit an der Grenzfläche von Wasser zu nicht-mischbaren organischen Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen, aus. Die aus der DE-OS 27 49 329 bekannten fluorierten Alkylsulfatobetaine ergeben eine solche Erniedrigung der Grenzflächen-

10 spannung Wasser/nicht-mischbare organische Flüssigkeit bei den in der Praxis vorkommenden niedrigen Anwendungskonzentrationen nur dann, wenn eine synergistisch wirkende Zweitkomponente, wie beispielsweise ein fluoriertes Alkylammoniummonoalkylsulfat, beschrieben in der DE-OS 27 49 330, zugegen ist. Solche quaternären Ammoniumsalze sind jedoch mit anionischen Tensiden, wie sie beispielsweise in Feuerlöschmitteln vorkommen, nicht verträglich, hingegen sind die erfindungsgemäßen fluorierten Alkylsulfobetaine absolut verträglich mit

20 kationischen, nicht-ionischen und anionischen Tensiden. Schließlich sind die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Alkylsulfobetaine den bekannten fluorhaltigen Alkylsulfatobetainen auch in ihrer Hydrolysestabilität weit überlegen.

25

Die erfindungsgemäßen fluorhaltigen Alkylsulfobetaine eignen sich wegen ihrer guten Verträglichkeit mit anderen nicht-ionischen Tensiden, wie beispielsweise oxalkylierten Phenolen, als Nachstabilisierungsmittel

30 bei der Herstellung von Polytetrafluorethylen-Dispersionen und Dispersionen anderer Fluorpolymerer oder -copolymerer, ferner als Verlaufmittel für Wachse, als Reinigungsverstärker in der chemischen Reinigung sowie insbesondere wegen ihrer guten grenzflächenaktiven

35 Wirksamkeit als Mischungskomponenten in Feuerlöschmitteln.

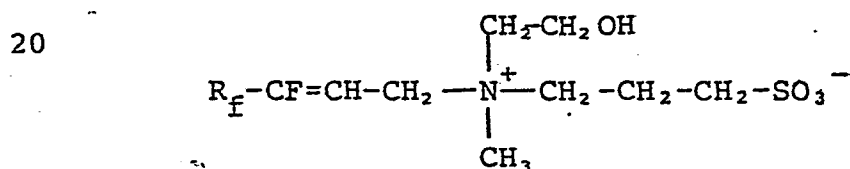
Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern

Beispiel 1

- 5 245 g (N-1,1,2-Trihydroperfluoralkenyl-2)-N-methylethanolamin, dessen perfluorierter Alkylrest R_F aus einem Gemisch verschiedener perfluorierter Alkyle folgender Zusammensetzung besteht:

- 41 Gew.-% $C_5F_{11}-$
 10 40 Gew.-% $C_7F_{15}-$
 14 Gew.-% $C_9F_{19}-$
 5 Gew.-% $C_{11}F_{23}-$,

- werden in 300 ml Ethanol gelöst, und unter Rühren wird bei 70 °C 60 g Propansulton zugetropft. Dann wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Man schlämmt das Produkt mit Aceton auf und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Hierbei werden 210 g Produkt der Formel



- isoliert, was einer Ausbeute von 69 % der Theorie entspricht. Die Aminzahlbestimmung ergibt den Wert 0.

Beispiel 2

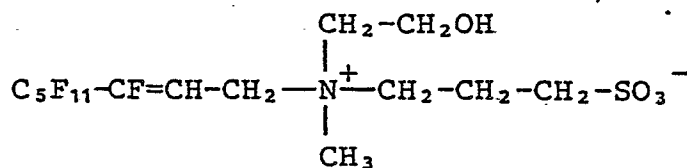
- Es wird gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch wird anstelle des Ethanol Aceton verwendet. Nach Filtration und Trocknung werden 298 g, entsprechend einer Ausbeute von 97 % der Theorie, der Verbindung des Beispiels 1 erhalten. Die Bestimmung der Aminzahl ergibt, daß das Produkt noch 0,5 % freies Amin enthält.

Beispiel 3

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch wird an-
 stelle von Ethanol Butylglykol als Lösungsmittel verwen-
 det. 1715 g des in Beispiel 1 bezeichneten fluorhalti-
 5 gen Amins und 2100 g Butylglykol werden auf 60 °C er-
 wärmt und bei dieser Temperatur wird 425 g Propansulton
 zugetropft. Anschließend wird 3 Stunden bei 80 °C nach-
 gerührt. Um eine 40 %ige Lösung zu erhalten, werden
 1000 g Wasser zugesetzt. Die Aminzahlbestimmung ergibt,
 10 daß noch 0,4 % freies Amin vorhanden ist.

Beispiel 4

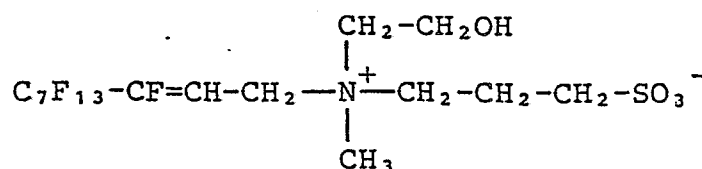
Es werden gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 3 40 g
 eines (N-1,1,2-Trihydroperfluorocetenyl-2)-N-methylethanol-
 15 amins, 12 g Propansulton und 52 ml Butylglykol umgesetzt.
 Das erhaltene Sulfobetain der Formel



enthält laut Aminzahl noch 1,0 % freies Amin.

Beispiel 5

25 Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 3 werden 51 g
 (N-1,1,2-Trihydroperfluordecenyl-2)-N-methylethanolamin,
 12 g Propansulton und 63 ml Butylglykol umgesetzt. Das
 erhaltene Sulfobetain der Formel

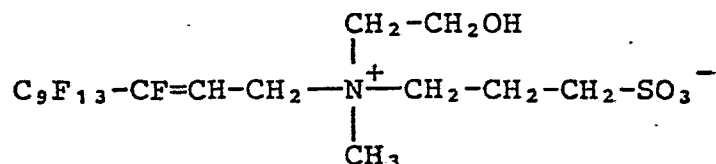


enthält laut Aminzahl noch 0,7 % freies Amin.

Beispiel 6

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 3 werden 60,5 g (N-1,1,2-Trihydroperfluordodeceny-2)-N-methylethanolamin, 12 g Propansulton und 73 ml Butylglykol umgesetzt.

5 Das erhaltene Sulfobetain der Formel



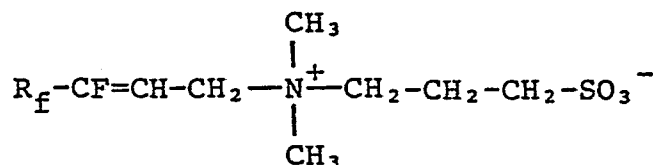
10

enthält laut Aminzahl noch 1,5 % freies Amin.

Beispiel 7

Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 3 werden 64 g (N-1,1,2-Trihydroperfluoralkenyl-2)-N-dimethylamin (worin der R_f -Rest die in Beispiel 1 genannte Bedeutung hat), 18,2 g Propansulton und 83 ml Butylglykol umgesetzt. Das erhaltene Sulfobetain der Formel

20



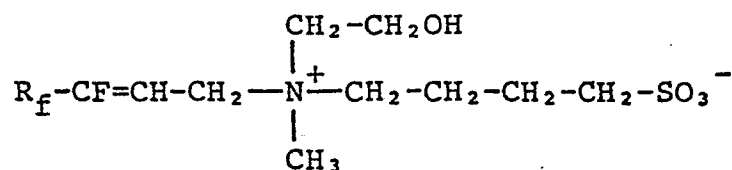
enthält laut Aminzahl noch 1,0 % freies Amin.

25

Beispiel 8

239,5 g (N-1,1,2-Trihydroperfluoralkenyl-2)-N-methylethanolamin (worin der R_f -Rest die in Beispiel 1 genannte Bedeutung hat) werden zusammen mit 68 g 1,4-Butansulton und 200 ml Methanol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt als fester Rückstand ein Sulfobetain der Formel

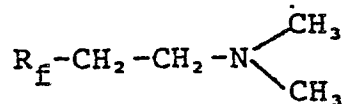
35



mit einer Aminzahl von 2,8. Dies entspricht einem Gehalt an 4 % freiem Amin.

Beispiel 9

- 5 Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 3 werden 66 g N-1,1,2,2-Tetrahydroperfluoralkyl-N,N-dimethylamin der Formel



- 10 worin der Rest R_f folgende Zusammensetzung aufweist:

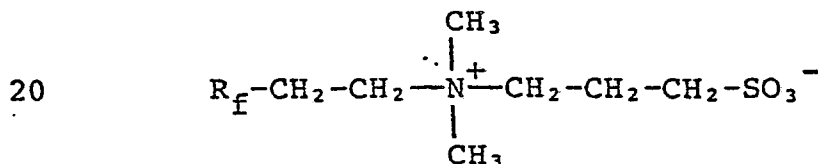
41 Gew.-% $C_6F_{13}-$

40 Gew.-% $C_8F_{17}-$

14 Gew.-% $C_{10}F_{21}-$

- 15 5 Gew.-% $C_{12}F_{25}-$,

und 18,2 g Propansulton in 83 ml Butylglykol umgesetzt. Das erhaltene Sulfobetain der Formel



enthält laut Aminzahl noch 1,5 % freies Amin.

25

Die Konstitution der erhaltenen Sulfobetaine wurde durch deren 1H -NMR-Spektren und IR-Spektren gesichert.

30

- Die folgende Tabelle zeigt die überlegenen Eigenschaften von wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Sulfobetaine hinsichtlich der Oberflächenspannung und der Grenzflächenspannung gegen Cyclohexan im Vergleich zu fluorhaltigen Sulfatobetainen und zwei anerkannt guten Handelsprodukten, die gleichfalls Fluortenside sind und quaternäre Ammoniumgruppen enthalten:
- 35

T A B E L L E

T e n s i d	Oberflächenspannung in Wasser ³⁾		Grenzflächenspannung Wasser/Cyclohexan ³⁾	
	0,1 g/l	mN/m	0,1 g/l	0,03 g/l

Sulfobetain von Beispiel 3	23,0	28,5	16,8	24,2
----------------------------	------	------	------	------

Sulfobetain von Beispiel 4	37,5	46,2	25,0	34,2
----------------------------	------	------	------	------

Sulfobetain von Beispiel 5	22,0	26,5	13,7	19,5
----------------------------	------	------	------	------

Sulfobetain von Beispiel 6	29,5	30,0	15,5	23,0
----------------------------	------	------	------	------

Vergleichsversuche:

Sulfatobetain aus DE-OS 27 49 329, Beispiel 4	57,8	61,8	48,1	49,6
---	------	------	------	------

Sulfatobetain aus DE-OS 27 49 329, Beispiel 1	19,1	20,1	41,7	43,3
---	------	------	------	------

Forafac [®] 1095 ¹⁾	46,0	56,0	30,1	40,2
---	------	------	------	------

Zonyl [®] FSC ²⁾	45,1	59,7	28,5	36,7
--------------------------------------	------	------	------	------

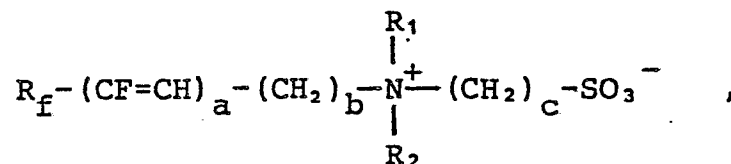
¹⁾ Handelsprodukt der Firma Uguine Kuhlmann

²⁾ Handelsprodukt der Firma Du Pont

³⁾ Gemessen mit einem Tensiometer nach Du Noey

Patentansprüche

1. Fluorhaltige Alkylsulfobetaine der allgemeinen Formel



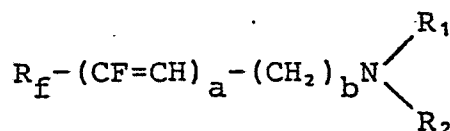
5

worin R_f einen Perfluoralkylrest mit 3 bis 16 C-Atomen, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Alkylreste oder Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, bedeuten, a Null oder 1 ist, b den Wert 1 für $a = 1$ und die Werte 1 bis 4 für $a = 0$ annimmt, sowie c 3 oder 4 ist.

10

2. Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Alkylsulfobetainen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein fluorhaltiges Amin der allgemeinen Formel

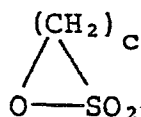
15



20

worin R_f , R_1 , R_2 , a und b die in Anspruch 1 definierte Bedeutung haben, mit einem Sulton der allgemeinen Formel

25



30

worin c die in Anspruch 1 definierte Bedeutung hat, in einem organischen Lösungsmittel zur Reaktion bringt.

0057925

HOE 81/F 901

- 10 -

3. Verwendung der fluorhaltigen Alkylsulfobetaine gemäß Anspruch 1 als Komponente in Feuerlöschmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0057925

Nummer der Anmeldung

EP 82100856.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DD - A - 139 577</u> (VEB FILMFABRIK WOLFEN) * Anspruch 1 * --	1	C 07 C 143/16 C 07 C 143/14 A 62 D 1/00
A	<u>EP - A1 - 0 017 568</u> (PC UK PRODUITS CHIMIQUES) * Zusammenfassung * --	1,3	
A	<u>US - A - 3 661 776</u> (ROBERT B. FLETCHER) * Anspruch 1 * --	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - B1 - 2 658 560</u> (BAYER) * Anspruch * ----	1	C 07 C 143/00 A 62 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 21-04-1982	Prüfer REIF