



0 069 948
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Int. Cl.³: C 07 C 93/18
C 11 D 3/30, D 06 M 13/46
//C11D1/62

②② Anmeldetag: 03.07.82

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

72 Erfinder: Billenstein, Siegfried, Dr.
Samerbergweg 8
D-8261 Burgkirchen/Alz(DE)

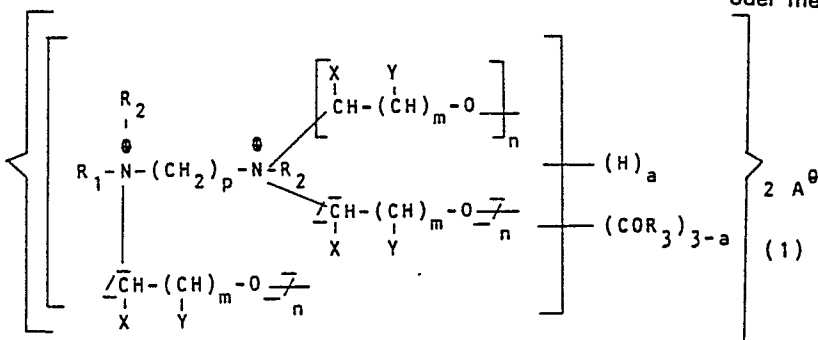
72 Erfinder: Hartung, Herbert, Dr.
Hochriesstrasse 1
D-8261 Burgkirchen/Alz(DE)

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)**

(57) Quartäre N-Alkyl-,N,N',N'-polyoxyalkyl- α,ω -diaminoalkylenfettsäure-ester der Formel (1)

p eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 3 und
A ein Anion, vorzugsweise ein Halogen-, Methosulfat-
oder methophosphation

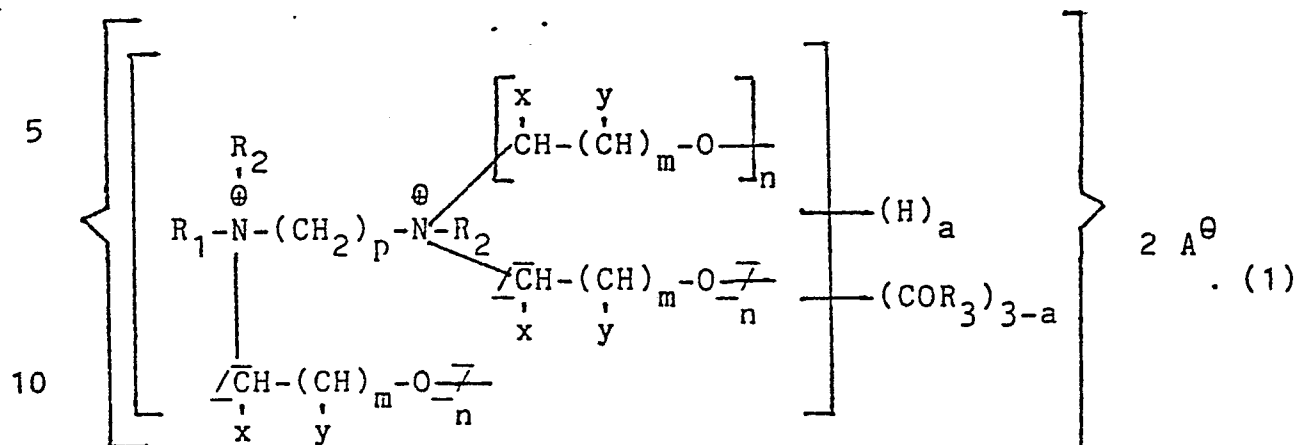


worin

R₁ C₈-C₃₀ Alkyl oder C₈-C₃₀ Alkenyl,
R₂ C₁-C₄-Alkyl, R₃ C₇-C₂₉ Alkyl oder C₇-C₂₉-Alkenyl,
x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch
nicht gleichzeitig Methyl darstellen,
a 0, 1 oder 2,
n eine Zahl von 1 bis 11, vorzugsweise 1,
m 1 oder 2,

bedeuten. Diese Verbindungen werden hergestellt durch Veresterung der zugrundeliegenden oxalkylierten Alkyldiamine mit Fettsäuren und anschließende Quaternisierung. Man verwendet diese Verbindungen als Wäscheweichspülmittel.

Gegenstand der Erfindung sind quartäre N-Alkyl-N,N',N'-polyoxyalkyl- α,ω -diaminoalkylen-fettsäureester der Formel (1)



15 R_1 C_8-C_{30} -, vorzugsweise $C_{16}-C_{18}$ -Alkyl oder C_8-C_{30} -, vorzugsweise $C_{16}-C_{18}$ -Alkenyl,
 R_2 C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, R_3 C_7-C_{29} -, vorzugsweise $C_{15}-C_{17}$ -Alkyl oder C_7-C_{29} -, vorzugsweise $C_{15}-C_{17}$ -Alkenyl,

a 0, 1 oder 2,

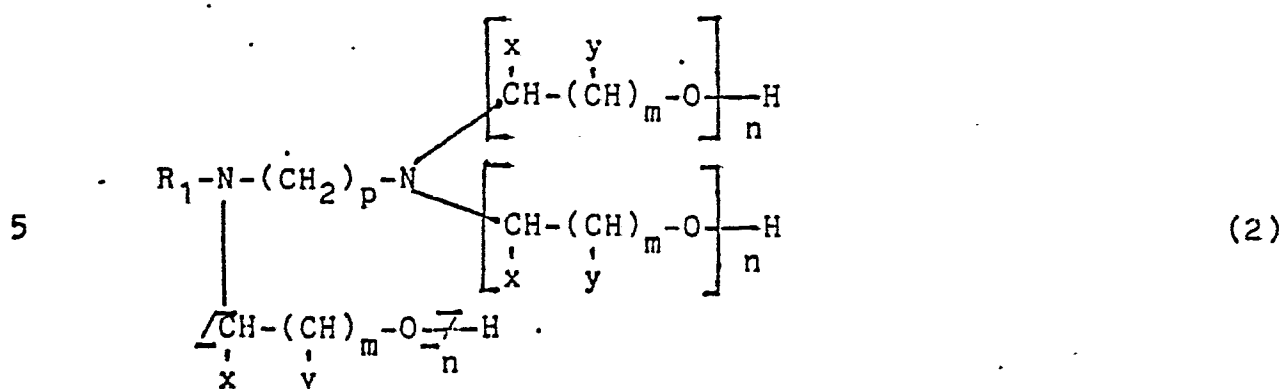
n eine Zahl von 1 bis 11, vorzugsweise 1,

m 1 oder 2,

p eine Zahl von 1 bis 5 , vorzugsweise 3 und

25 A ein Anion, vorzugsweise ein Halogen-, Methosulfat- oder Methophosphation bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (1) werden erhalten, indem man
30 eine Verbindung der Formel (2)



10 in der R_1 , x , y , m , n und p die in Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Fettsäure der Formel 3



15 worin R_3 die in Formel (1) angegebene Bedeutung hat, verestert und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem Alkylierungsreagenz unter Einfügung des Restes R_2 quaterniert.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (1) geht aus von
 20 den Verbindungen der Formel (2). Sie werden erhalten nach bekannten Verfahren durch Oxalkylierung von Fettalkyl-alkylendiaminen wie z. B. Talgfettpropylendiamin (Schönfeldt, Surface active Ethyleneoxide Adducts 1969 S. 97). Die Veresterung dieser Verbindungen erfolgt nach bekannten Methoden
 25 mit einer Fettsäure in höhersiedenden inerten Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol oder bevorzugt ohne Lösungsmittel in der Schmelze und unter Abdeckung mit einem Schutzgas. Bei Veresterung in einem Lösungsmittel wählt man als Reaktions-
 temperatur zweckmäßigerweise die Rückflußtemperatur des
 30 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
 35 der Reaktion verwendet man einen sauren Katalysator wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Die Vollständigkeit der Reaktion wird über die Bestimmung der Säurezahl kontrolliert.

Das Molverhältnis von Fettsäure zur Verbindung der Formel (2) beträgt 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 1,9 Mol Fettsäure auf 1 Mol der Verbindung der Formel 2. Entsprechend dem gewählten Molverhältnis erhält man ein Gemisch der mono-, di- und tri-Fettsäureester, vorzugsweise ein Gemisch, das hauptsächlich die mono- und die di-Ester enthält.

Das so erhaltene Gemisch der Fettsäureester wird dann in einem Alkohol gelöst oder in Wasser dispergiert und mit einem Alkylierungsmittel 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 Verbindungen der Formel (1). Nach einer bevorzugten Ausführungsform stellt man nach der Alkylierung das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Alkali auf einen pH-Wert von 6 bis 7 und verwendet diese Lösung direkt weiter als Wäscheweichspülmittel, gegebenenfalls nach entsprechender Verdünnung mit Wasser auf die gewünschte Konzentration und Konfektionierung.

Bevorzugte Diamine, die den Ausgangsverbindungen der Formel (2) zugrunde liegen, sind die technisch verfügbaren Produkte Talgfettpropylendiamin oder Stearylpropylendiamin. Es ist aber gemäß der Erfindung 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 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 oder Talg ableiten. Als Alkylierungsmittel verwendet man zweckmäßigerweise bevorzugt Methylchlorid oder Dimethylsulfat.

- 5 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 bis 10 Gew.-% der Verbindungen der Formel (1) im Anschluß an die Wäsche des Textilmaterials in das
10 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 ober-
15 flächenaktive Substanzen, Elektrolyte, 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
20 Viskositätseinstellung, der pH-Regulierung oder zur Erhöhung der Kältestabilität der Lösungen.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung verleihen beliebigen Textilmaterialien, besonders solchen aus natürlicher oder
25 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.

30

BEISPIEL

1. Herstellung von N-C₁₆-C₁₈-alkyl-N,N',N'-tris-(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan-di-stearinsäureester

35

In einem 2 l-Rührkolben mit Gaseinleitung und Heizung

werden 467 g (1,0 Mol) N-C₁₆-C₁₈-alkyl-N,N',N'-tris-(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan, 534 g (2,0 Mol) Stearinsäure und 0,2 g ZnO vorgelegt, zum Schmelzen
5 gebracht und unter Stickstoffabdeckung und Rühren auf 170°C erhitzt. Nach 6-stündiger Reaktionszeit zeigte die Restsäurezahl von 2,3 an, daß die Veresterung abgeschlossen war und das Produkt in die Quaternierstufe eingesetzt werden könnte.

10 Auf analoge Weise können die entsprechenden Cocosfett-säure-, Ölsäure- oder Talgfettsäure-Derivate gewonnen werden.

Durch entsprechende Veränderung der stöchiometrischen
15 Verhältnisse lassen sich auf gleiche Weise Mono- und Triester von N-C₁₆-C₁₈-alkyl-N,N',N'-tris-(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan herstellen.

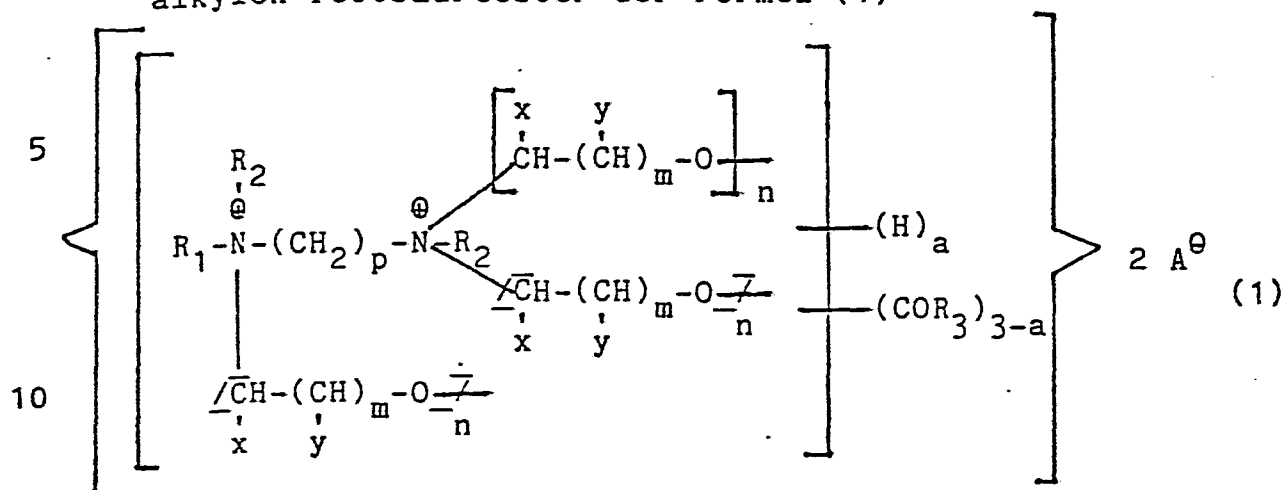
2. Quaternierung von N-C₁₆-C₁₈-alkyl,N,N',N'-tris-(2-
20 hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan-di-stearinsäureester mit Dimethylsulfat

177 g gemäß 1. hergestellter Distearinsäureester wird in einem Rührkolben mit 180 g Isopropanol vermischt und auf
25 40 bis 50°C aufgeheizt. Bei dieser Temperaatur werden innerhalb von ca. 30 Minuten 48 g Dimethylsulfat zuge-
tropft. Nach 3 Stunden werden 12 g Natriummethylat-Lösung (35 %-ig in Methanol) und 9 g Dimethylsulfat zugegeben
und weitere 2 Stunden bei ca. 50°C gerührt. Nach Zugabe
30 von weiteren 9 g Natriummethylat-Lösung, wodurch der pH-Wert auf 6,6 eingestellt wurde und Abkühlen auf Raum-
temperatur, kann das Produkt in Weichspülformulierungen eingesetzt werden.

35 Die Quaternierung der Mono- und Tristearinsäureester mit Dimethylsulfat analog der angegebenen Vorschrift liefer-
ten die entsprechenden Bis-Quats.

Patentansprüche:

1. Quartäre N-Alkyl-N,N',N'-polyoxyalkyl- α,ω -diamino-alkylen-fettsäureester der Formel (1)



worin

R₁ C₈-C₃₀-Alkyl oder C₈-C₃₀-Alkenyl,

R₂ C₁-C₄-Alkyl,

R₃ C₇-C₂₉-Alkyl oder C₇-C₂₉-Alkenyl,

x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl darstellen,

a 0, 1 oder 2,

n eine Zahl von 1 bis 11,

m 1 oder 2,

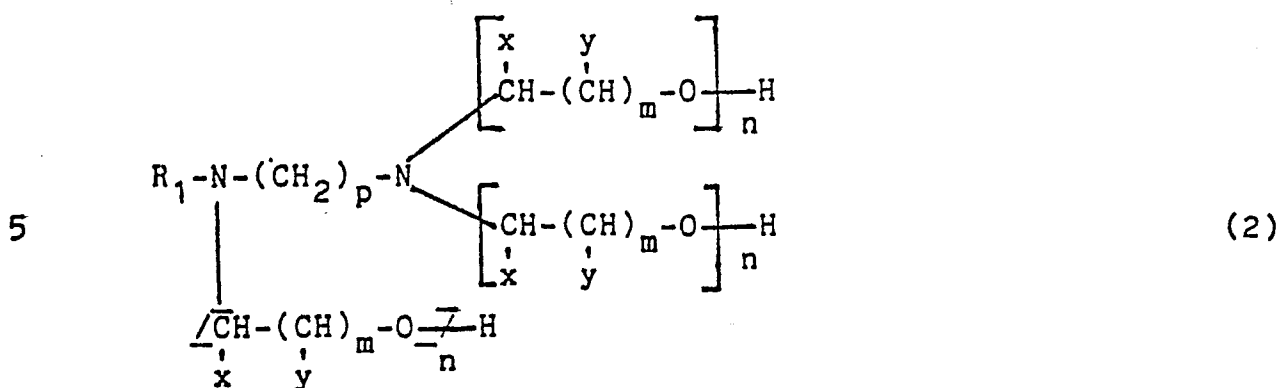
p eine Zahl von 1 bis 5 und

A ein Anion

bedeutet.

2. Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1, wobei R₁ C₁₆-C₁₈-Alkyl oder C₁₆-C₁₈-Alkenyl, R₂ Methyl, x und y Wasserstoff, n 1, m 1, p 3 und A ein Halogenid-, Methosulfat- oder Methophosphat-Ion bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (2)



10 in der R_1 , x , y , m , n und p die in Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Fettsäure der Formel 3



15 worin R_3 die in Formel 1 angegebene Bedeutung hat, verestert und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem Alkylierungsreagenz unter Einfügung des Restes R_2 quaterniert.

20 4. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1 als Wäscheweichspülmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0069948

Nummer der Anmeldung

EP 82105949.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A1 - 2 539 310</u> (HOECHST) * Beispiel 1; Ansprüche 1,2 * --	1,3,4	C 07 C 93/18 C 11 D 3/30 D 06 M 13/46// C 11 D 1/62
A	<u>EP - A2 - 0 022 562</u> (HOECHST) * Beispiele 1-3; Ansprüche 3,4 * --	1,3,4	
A	<u>DE - A1 - 2 631 114</u> (PROCTER & GAMBLE) * Seite 13, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 20; Anspruch 1 * ----	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 07 C 93/00 C 11 D D 06 M
			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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument Δ: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		12-10-1982	KÖRBER