

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 069 948**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.01.85

(51)

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

(21)

Anmeldenummer: **82105949.0**

(22)

Anmeldetag: **03.07.82**

(54)

Quartäre N-Alkyl-N,N',N'-Polyoxyalkyl-alpha-omega-diaminoalkylenfettsäureester, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

(30)

Priorität: **10.07.81 DE 3127239**

(73)

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.83 Patentblatt 83/3

(72)

Erfinder: **Billenstein, Siegfried, Dr., Samerbergweg 8,**
D-8261 Burgkirchen/Alz (DE)
Erfinder: **Hartung, Herbert, Dr., Hochriesstrasse 1,**
D-8261 Burgkirchen/Alz (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)

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.85 Patentblatt 85/1

(84)

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

(56)

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 022 562
DE - A - 2 539 310
DE - A - 2 631 114

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

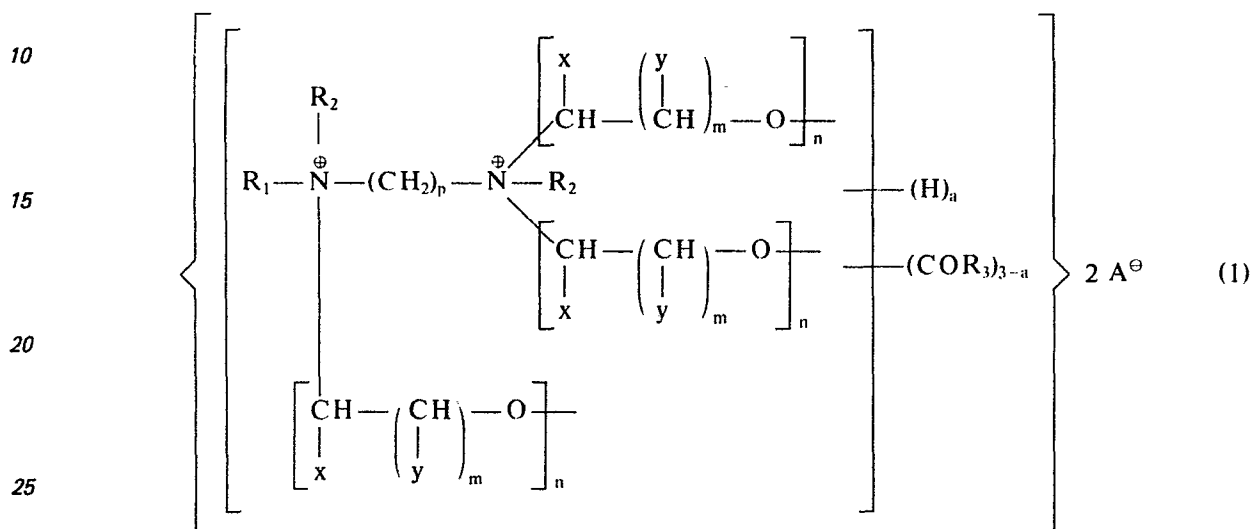
EP 0 069 948 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die EP-A-2 031 114 beschreibt quartäre Polyammonium-Salze als Weichmacher für Textilmaterial, wobei auch Verbindungen vom Typ der N-Alkyl-tri(polyoxyalkylen)-Diaminoalkylen-Salze mit umfaßt werden. Aus der EP-A-22 562 ist bekannt, daß quartäre Ammonium-Salze eine oder zwei Polyoxyalkylen-Gruppen tragen können und daß diese Polyoxyalkylen-Gruppen durch eine Fettsäure verestert sein können.

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

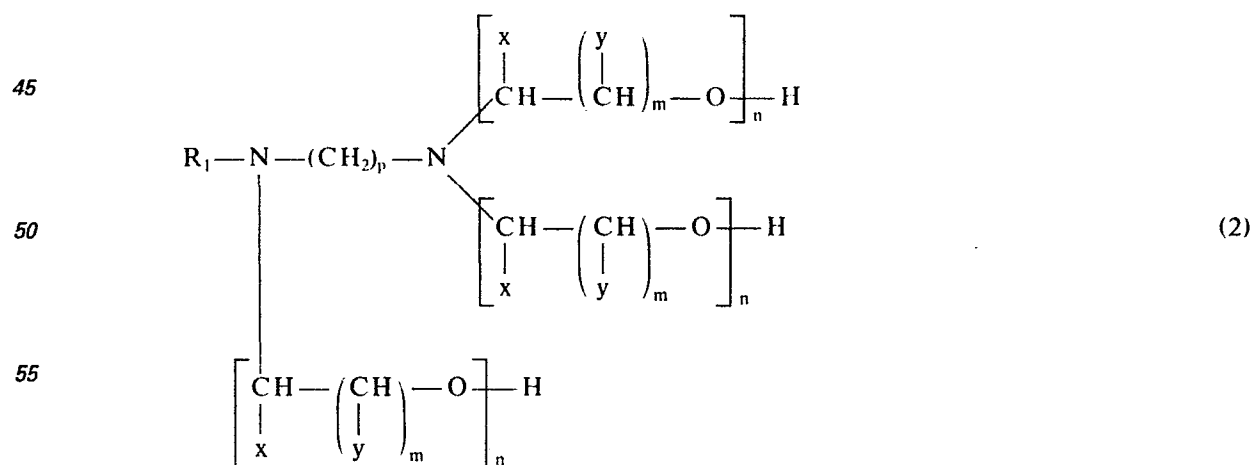


worin

- 30 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,
 x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl darstellen,
 a 0, 1 oder 2,
 35 n eine Zahl von 1 bis 11, vorzugsweise 1,
 m 1 oder 2,
 p eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 3 und
 A ein Anion, vorzugsweise ein Halogen-, Methosulfat- oder Methosphation

40 bedeuten.

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



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



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 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 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 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.

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 des 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 ebensogut 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.

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 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 oberflächenaktive Substanzen, Elektrolyte, Absäuerungsmittel, organische Komplexbildner, optische Aufheller oder Lösungsvermittler sowie Farb- und Duftstoffe. Die Produkte dienen zur zusätzlichen Beeinflussung des Warengrieffs 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 der Einsatz als Wäschennachbehandlungsmittel für Frottee- und Leibwäsche.

Beispiel

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

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 gebracht und unter Stickstoffabdeckung und Rühren auf 170°C erhitzt. Nach 6stündiger Reaktionszeit zeigte die Restsäurezahl von 2,3 an, daß die Veresterung abgeschlossen war und das Produkt in die Quaternierstufe eingesetzt werden konnte.

Auf analoge Weise können die entsprechenden Cocosfettsäure-, Ölsäure- oder Talgfettsäure-Derivate gewonnen werden.

Durch entsprechende Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse lassen sich auf gleiche Weise

Mono- und Triester von N-C₁₆-C₁₈-alkyl-N,N',N'-tris-(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan herstellen.

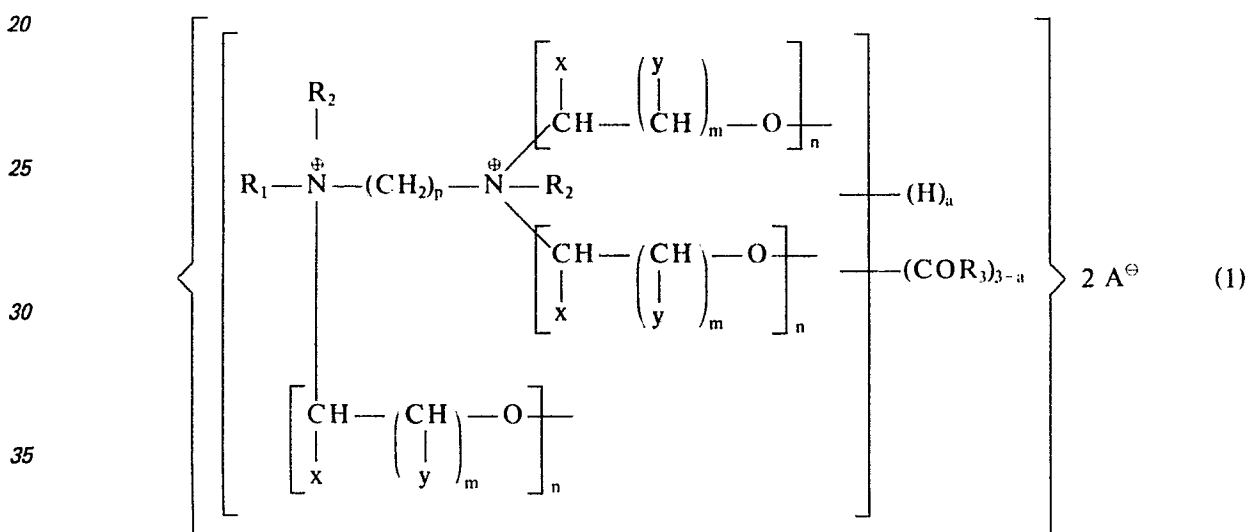
2. Quaternierung von N-C₁₆-C₁₈-alkyl,N,N',N'-tris-(2-hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan-di-stearinsäureester mit Dimethylsulfat

177 g gemäß 1. hergestellter Distearinsäureester wird in einem Rührkolben mit 180 g Isopropanol vermischt und auf 40 bis 50°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von ca. 30 Minuten 48 g Dimethylsulfat zugetropft. 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 von weiteren 9 g Natriummethylat-Lösung, wodurch der pH-Wert auf 6,6 eingestellt wurde und abkühlen auf Raumtemperatur, kann das Produkt in Weichspülformulierungen eingesetzt werden.

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

Patentansprüche

1. Quartäre N-Alkyl-N,N',N'-polyoxyalkyl- α,ω -diaminoalkylen-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,

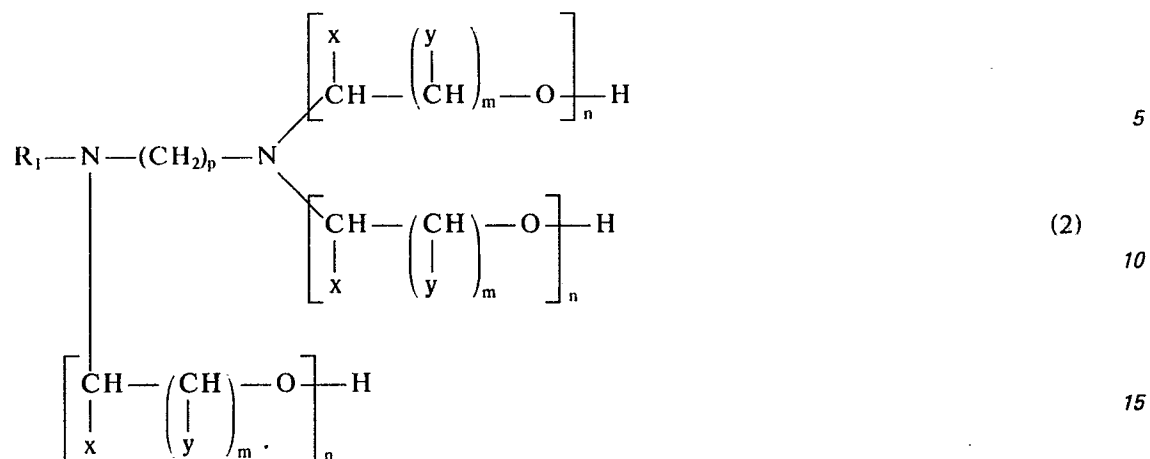
p eine Zahl von 1 bis 5 und

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)



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

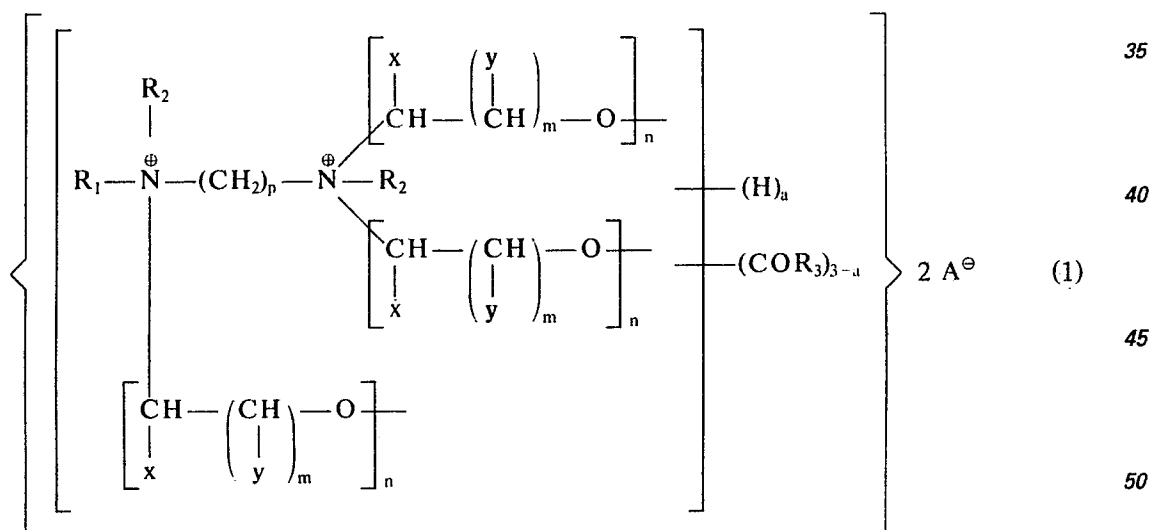


worin R_3 die in Formel 1 angegebene Bedeutung hat, verestert und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem Alkylierungsreagenz unter Einfügung des Restes R_2 quaterniert.

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

Claims

1. Quaternary N-alkyl-N,N',N'-polyoxyalkyl- α,ω -diamino-alkylene fatty acid esters of the formula (1)



in which

R_1 is C_8-C_{30} -alkyl, or C_8-C_{30} -alkenyl,

R_2 is C_1-C_4 -alkyl

R_3 is C_7-C_{29} -alkyl or C_7-C_{29} -alkenyl,

x and y each are hydrogen or methyl with the proviso that x and y are not simultaneously methyl,

a is 0, 1 or 2,

n is an integer of from 1 to 11,

m is 1 or 2,

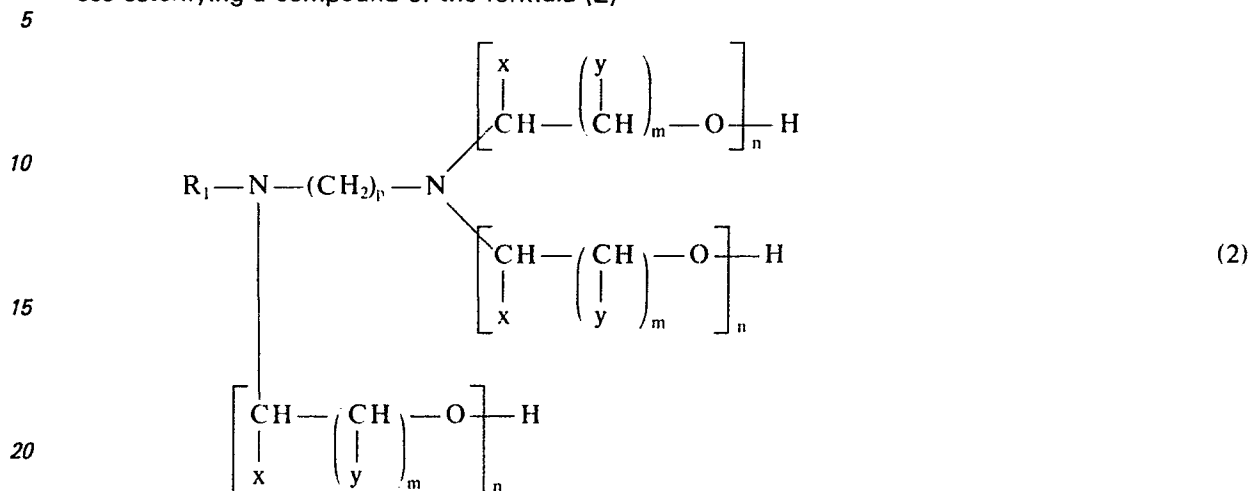
p is an integer of from 1 to 5, and

A is an anion.

2. Compounds of the formula (1) as claimed in claim 1, in which R_1 is $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ -alkyl or $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ -

alkenyl, R_2 is methyl, x and y each are hydrogen, n is 1, m is 1, p is 3 and A is a halide, methosulfate or methophosphate ion.

3. A process for the preparation of compounds of the formula (1) as claimed in claim 1, which comprises esterifying a compound of the formula (2)



in which R_1 , x , y , m , n and p are as defined in claim 1, with a fatty acid of the formula 3

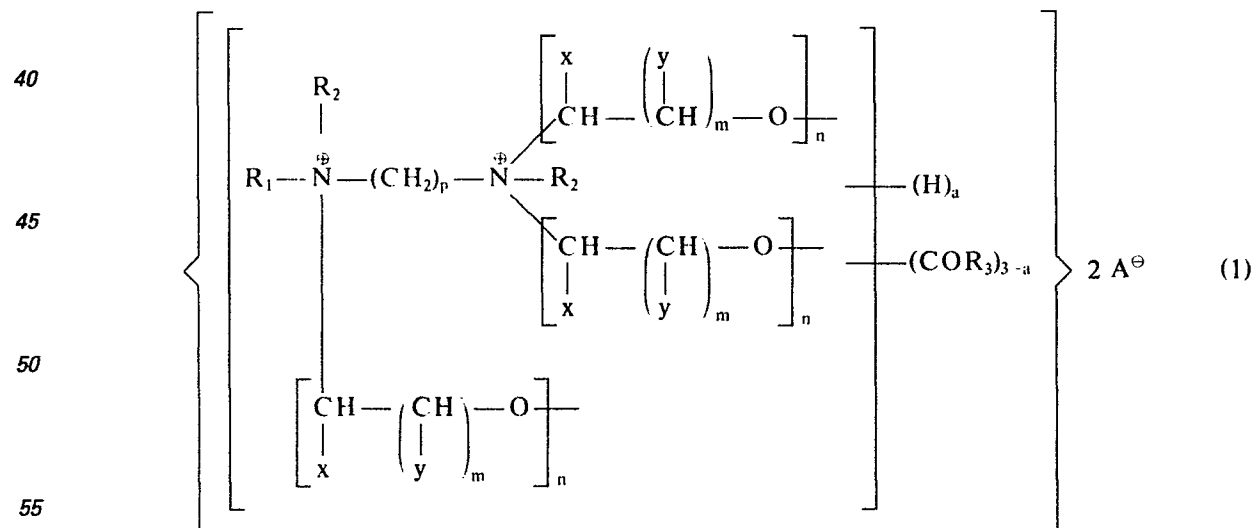


in which R_3 is as defined in claim 1, and quaternizing the reaction product obtained with an alkylating agent, with incorporation of the radical R_2 .

4. Method of use of the compounds of the formula (1) as claimed in claim 1 as softeners.

Revendications

1. Esters d'acides gras de N-alkyl-N,N',N'-polyoxyalkyl-diamino-alpha,oméga alkylènes quaternaires, de formule (1):



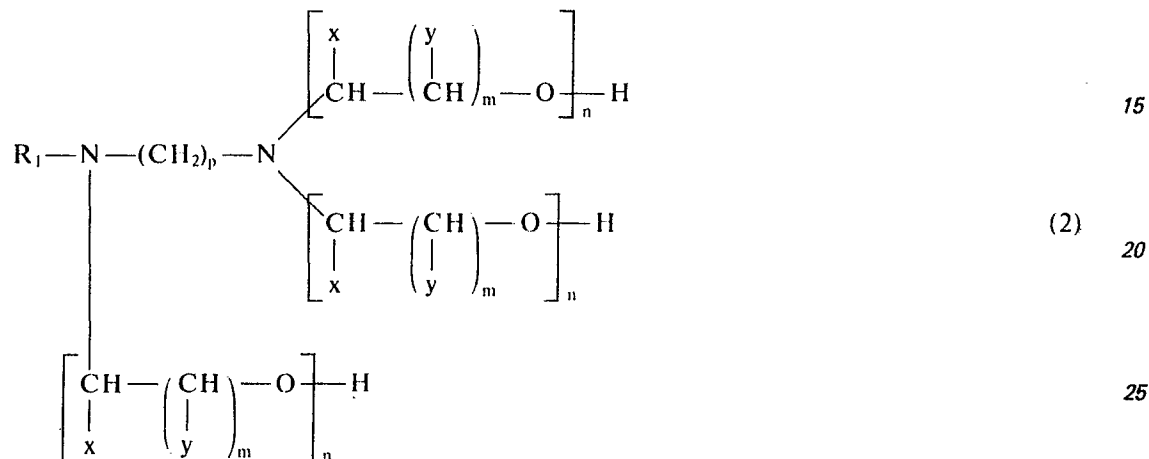
dans laquelle:

- R_1 représente un groupe alkyle en C_8 à C_{30} ou alcényle en C_8 à C_{30} ,
 R_2 représente un groupe alkyle en C_1 à C_4 ,
 R_3 représente un groupe alkyle en C_7 à C_{29} ou alcényle en C_7 à C_{29} ,
 x et y représentent de l'hydrogène ou un groupe méthyle, mais x et y ne représentent pas simultanément chacun un groupe méthyle,
 a vaut 0, 1 ou 2,

n est un nombre valant 1 à 11,
 m vaut 1 ou 2,
 p est un nombre valant 1 à 5, et
 A est un anion.

2. Composés de formule (1) selon la revendication 1, dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle en C_{16} à C_{18} ou alcényle en C_{16} à C_{18} , R_2 est un groupe méthyle, x et y sont chacun un atome d'hydrogène, n vaut 1, m vaut 1, p vaut 3 et A est un ion halogénure, méthosulfate ou méthophosphate.

3. Procédé de préparation de composés de formule (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on estérifie un composé de formule (2):



(dans laquelle R_1 , x, y, m, n et p ont les sens indiqués pour la formule (1)) avec un acide gras de formule (3):



(dans laquelle R_3 a le sens indiqué pour la formule (1)) et l'on soumet le produit de réaction obtenu à une quaternisation à l'aide d'un réactif d'alkylation qui introduit le radical R_2 .

4. Utilisation des composés de formule (1) selon la revendication 1 comme produits pour l'assouplissement du linge lors de son rinçage.