



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


Anmeldenummer: 86103338.9


Int. Cl.⁴: C 07 C 91/10
C 07 C 93/04, C 07 C 89/00
C 11 D 3/30


Anmeldetag: 12.03.86


Priorität: 20.03.85 DE 3510038


Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.09.86 Patentblatt 86/39


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


Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)


Erfinder: Baumann, Horst, Dr.
Vogelwarte 17
D-5653 Leichlingen(DE)


Erfinder: Bischoff, Martin, Dr.
Stahlenhauser Strasse 30
D-4006 Erkrath 2(DE)


Erfinder: Rutzen, Horst, Dr.
Falkenweg 12
D-4018 Langenfeld(DE)


Erfinder: Upadek, Horst, Dr.
Im Sandforst 26
D-4030 Ratingen(DE)


Hydroxyaminoalkane und deren Alkoxylierungsprodukte, ihre Herstellung und Verwendung.


Durch Epoxidierung von ungesättigten Alkoholen oder von Alkohol-Gemischen mit einem Gehalt an ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen erhält man Reaktionsprodukte, die man anschließend unter Bildung von Hydroxyaminen bzw. Hydroxyamine enthaltenden Gemischen mit Aminen umsetzt. Gewünschtenfalls lagert man an die Hydroxyamine bzw. an das Hydroxyamine enthaltende Gemisch Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an. Die Reaktionsprodukte finden Verwendung als Reinigungsverstärker in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Waschmittel mit einem Gehalt an diesen Reaktionsprodukten sind außerdem wäscheweichmachend wirksam.

4000 Düsseldorf, den 15.03.1985
Henkelstraße 67

Dr. Ms/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g

5

D 7127 EP

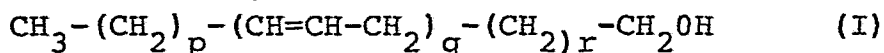
"Hydroxyaminoalkane und deren Alkoxylierungsprodukte,
ihre Herstellung und Verwendung"

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hydroxyaminoalkane und deren Alkoxylierungsprodukte, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.
- 15 Die neuen Hydroxyaminoalkane und deren Alkoxylierungsprodukte, im folgenden Hydroxyamine genannt, sind herstellbar aus ungesättigten längerkettigen Alkoholen oder aus Alkoholgemischen mit einem Gehalt an ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen, die
- 20 man epoxidiert und anschließend unter Bildung von Hydroxyaminen mit Aminen umsetzt. Je nachdem, ob man von ausschließlich ungesättigten Alkoholen oder von Alkohol-Gemischen, die als wesentliche Bestandteile neben ungesättigten Alkoholen auch gesättigte Alkohole
- 25 enthalten, ausgeht, erhält man Reaktionsgemische, die praktisch ausschließlich oder im wesentlichen aus Hydroxyaminen bestehen oder die - entsprechend dem Gehalt an gesättigten Alkoholen - einen mehr oder weniger großen Anteil an nichtumgesetzten gesättigten
- 30 Alkoholen im Reaktionsgemisch enthalten. Die ungesättigten Alkohole oder Alkoholgemische werden epoxidiert. Die Epoxidierung nimmt man nach üblichen bekannten Verfahren, also zum Beispiel durch Einwirkenlassen von Wasserstoffperoxid oder von anderen peroxidischen
- 35 Reagentien, zum Beispiel Persäure vor. Man erhält so

...

Epoxyalkohole oder Reaktionsgemische mit einem Gehalt an Epoxyalkoholen, die entsprechend dem Gehalt an ungesättigten Alkoholen und der Lage und Anzahl der C-C-Doppelbindungen im Molekül Epoxysauerstoff enthalten. Vorzugsweise setzt man primäre ungesättigte Alkohole ein, die man epoxydiert. Setzt man diese Epoxyalkohole oder Epoxyalkoholgemische mit primären oder sekundären Aminen um, erhält man Hydroxyamine bzw. Reaktionsgemische mit einem Gehalt an Hydroxyaminen. Gewünschtenfalls lagert man an die Hydroxyamine bzw. an das die genannten Hydroxyamine enthaltende Reaktionsgemisch Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an.

Unter ungesättigten Alkoholen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Alkohole der Formel I



mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen und den später zu erläuternden Bedeutungen für p, q und r zu verstehen, die eine oder mehrere Doppelbindungen in der Kohlenstoffatomkette enthalten, also zum Beispiel die von Dodecensäure, Tetradecensäure, Hexadecensäure, Octadecensäure, Eicosensäure, Docosensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure abgeleiteten Fettalkohole und die derartige ungesättigten Alkohole in nennenswerten Mengen, d. h. zu etwa wenigstens 50 Gew.-% enthaltenen Fettalkoholgemischen, die sich von den Fettsäuren natürlicher Öle und Fette, wie zum Beispiel Palmöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Rüböl, Fischöl ableiten.

Die primären oder sekundären Amine, die man mit den epoxidierten Alkoholen zu den Hydroxyaminen umsetzt, entsprechen der Formel II

...

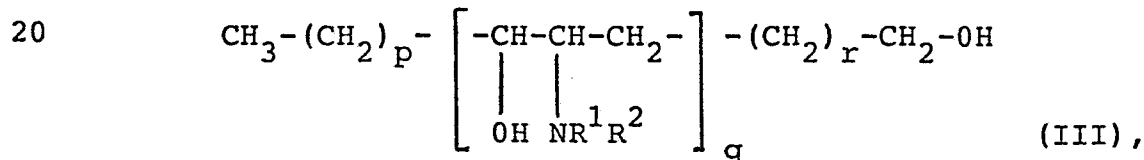


(II),

worin R^1 und R^2 die später angegebene Bedeutung haben.

- 5 Beispiele für geeignete Amine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Monobutylamin, Dibutylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Methyldiethylentriamin, Propylendiamin, Dimethylpropylendiamin, Methyldipropylentriamin, Methylamin, Dimethylamin, wobei die beiden
- 10 zuletzt genannten Amine zweckmäßigerweise unter Druck oder mittels Durchleiten durch die Epoxyalkohole umgesetzt werden. Bei der Umsetzung von primären Aminen mit den Epoxyalkoholen entstehen in untergeordneten Mengen Hydroxyamine aus 2 Molekülen Epoxyalkohol und
- 15 einem Molekül Amin.

Die erfindungsgemäßen Hydroxyamine entsprechen in erster Näherung der Formel III



- 25 worin R^1 die Bedeutung C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_{18} -, vorzugsweise C_2-C_4 -Hydroxyalkyl, C_2-C_{18} -, vorzugsweise C_2-C_4 -Aminoalkyl, Polyaminopolyalkyl, wobei der Polyaminopolyalkylrest N-substituiert sein kann, und R^2 die Bedeutung C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Hydroxyalkyl, C_2-C_4 -Aminoalkyl und Wasserstoff hat und $p = 1$ bis 9, $q = 1$ bis 6, $r = 1$
- 30 bis 12, $p + 3q + r = 8$ bis 26 bedeuten. Die Stellung der Hydroxyl- und der Aminogruppe in Formel III kann auch vertauscht sein.

- Hydroxyamine, die sich von ungesättigten Alkoholen oder Alkoholgemischen mit einer Jodzahl im Bereich von 40
- 35 bis 180, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 110 ablei-

...

ten, weisen besonders interessante Eigenschaften auf; auch Hydroxyamine, an die man Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert hat, haben wertvolle Eigenschaften. Beispielsweise bewirken die neuen Hydroxyamine bzw. die diese enthaltenden Reaktionsgemische in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eine deutliche Verstärkung der reinigenden Wirkung; daneben bewirken sie, daß Textilien, die man mit einem die Hydroxyamine enthaltenden Waschmittel gewaschen hat, zusätzlich einen erwünschten vollen und weichen Griff erhalten. Besonders gute waschkraftverstärkende und wäscheweichmachende Eigenschaften weist ein Produkt auf, das man durch Umsetzen von 9,10-Epoxystearylalkohol, erhalten durch Epoxidieren von Oleylalkohol, mit Monoethanolamin hergestellt hat.

Zur Herstellung der Hydroxyamine der Formel III bzw. dieser enthaltenden Reaktionsgemische geht man von ungesättigten Alkoholen oder Alkoholgemischen mit einem Gehalt an ungesättigten Alkoholen der Formel I aus, die man epoxidiert und anschließend mit einem Amin der Formel II in inerter Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen umsetzt, bis das Epoxid zu wenigstens etwa 80 % umgesetzt ist. Eventuell nicht umgesetztes Ausgangsmaterial trennt man durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, ab. Um möglichst hellfarbige Reaktionsprodukte zu erhalten, nimmt man die Umsetzung des Epoxyalkohols mit dem Amin zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Reduktionsmittels, beispielsweise Phosphinsäure vor. Zur Modifizierung der Eigenschaften der Hydroxyamine ist es in vielen Fällen vorteilhaft, an die Hydroxyamine Ethylenoxid und/oder Propylenoxid anzulagern.

...

Je nachdem, ob man Mono-, Di- oder Polyamine mit dem Epoxyalkohol umgesetzt, lassen sich Hydroxyamine herstellen, die pro Aminmolekül einen, zwei oder mehrere Epoxyalkoholreste im Molekül enthalten. Durch Auswahl der Amine und deren molares Verhältnis bei der Umsetzung mit dem Epoxyalkohol lassen sich daher außer den Hydroxyaminen der Formel III, die für das Reaktionsprodukt von Epoxyalkohol und Monoamin gilt, andere Hydroxyamine herstellen, deren Formel sich in analoger Weise aus der Formel III herleiten läßt.

B e i s p i e l e

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung einiger erfindungsgemäßer Hydroxyamine.

5

Beispiel 1

1 Mol (337,9 g) Oleylalkohol wurde zu 9,10-Epoxystearylalkohol (Epoxidzahl 4,52) epoxidiert, der Epoxyalkohol zusammen mit 0,083 g 50-gewichtsprozentiger Phosphinsäure und 1 Mol (61,1 g) Monoethanolamin unter Rühren und Stickstoffabdeckung 7 Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Epoxidzahl war auf 0,073 gefallen. Man destillierte bei 0,1 mbar bei einer Sumpftemperatur von bis zu 200 °C 18,2 g Vorlauf ab und erhielt 380,9 g einer gelben Flüssigkeit mit einer Epoxidzahl von 0,068, einer Säurezahl von 1,04, einer Aminzahl von 125,0 und einer Hydroxylzahl von 540,5. Ein Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden, das 7,5 Gew.-% des Hydroxyamins von Beispiel 1 enthält, zeigte im Vergleich zu einem Waschmittel ohne diesen Zusatz eine größere Waschkraft und wäscheweichmachende Eigenschaften.

25

Beispiel 2

209,3 g des Produkts von Beispiel 1 wurden bei 120 °C im Autoklaven mit 22 g Ethylenoxid innerhalb von 2,5 Stunden bei einem Druck von 3 bis 7 bar umgesetzt. Man erhält 213 g einer dunkelgelben, klaren, hochviskosen Flüssigkeit mit einer Aminzahl von 120 und einer Hydroxylzahl von 510.

35

...

Beispiel 3

184,2 g des Produktes von Beispiel 1 wurden wie in
5 Beispiel 2 beschrieben mit 25,5 g Propylenoxid inner-
halb von 2,3 Stunden bei 3 bis 6 bar umgesetzt. Man
erhielt 209 g einer gelbbraunen, klaren, viskosen
Flüssigkeit mit einer Aminzahl von 114 und einer
10 Hydroxylzahl von 481.

Beispiel 4

396,6 g (0,88 Mol) eines von Fischöl stammenden epoxi-
15 dierten Fettalkoholgemisches (Epoxidzahl 3,55) wurden,
wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 59,2 g (0,97 Mol)
Monoethanolamin innerhalb von 7 Stunden bei 180 °C
umgesetzt. Bei 1,5 bis 3,5 mbar wurden 53,1 g Vorlauf
abdestilliert. Man erhielt 382,2 g einer braunen
20 viskosen Flüssigkeit mit einer Aminzahl von 115,5,
einer Säurezahl von 0,0 und einer Epoxidzahl von 0,25.

Beispiel 5

403,5 g (0,895 Mol) des epoxidierten Fischölalkohols
25 von Beispiel 4 wurden mit 104,5 g (0,985 Mol)
Diethanolamin bei 220 °C innerhalb von 6 Stunden
umgesetzt. Bei 0,2 bis 0,3 mbar wurden 96,4 g Vorlauf
abdestilliert. Man erhielt 488,8 g einer dunkelbraunen,
30 viskosen Flüssigkeit mit einer Aminzahl von 91,8, einer
Säurezahl von 0,13 und einer Epoxidzahl von 0,58.

In gleicher Weise, wie zuvor beschrieben, wurden
epoxidierte Docosenalkohol mit Monoethanolamin und
Diethanolamin sowie epoxidierte Stearylalkohol mit
35 Monobutylamin und Dibutylamin bei mindestens 200 °C

...

0195362

Patentanmeldung D 7127 EP

- 8 -

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

umgesetzt. Man erhielt Umsetzungsprodukte mit ähnlichen
Eigenschaften.

5

10

15

20

25

30

35

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Hydroxyamine und Hydroxyamine enthaltende Reaktions-
gemische, herstellbar aus ungesättigten Alkoholen
oder aus Alkohol-Gemischen mit einem Gehalt an
ungesättigten längerkettigen Alkoholen mit 8 bis 26
Kohlenstoffatomen, die man epoxidiert und an-
schließend unter Bildung von Hydroxyaminen mit
Aminen umsetzt, wobei man an die Hydroxyamine bzw.
das Hydroxyamine enthaltende Reaktionsgemisch
gewünschtenfalls Ethylenoxid und/oder Propylenoxid
anlagert.
2. Hydroxyamine und Reaktionsgemische mit einem Gehalt
an Hydroxyaminen nach Anspruch 1, wobei die ungesät-
tigten Alkohole oder die Alkoholgemische mit einem
Gehalt an ungesättigten Alkoholen eine Jodzahl im
Bereich von 40 bis 180, vorzugsweise im Bereich von
80 bis 110 haben.
3. Hydroxyamine und Reaktionsgemische mit einem Gehalt
an Hydroxyaminen nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
an die man Ethylenoxid und/oder Propylenoxid anla-
gert.
4. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaminen und
Reaktionsgemischen mit einem Gehalt an Hydroxyaminen
nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man ungesättigte Alkohole oder Alko-
holgemische mit einem Gehalt an ungesättigten
Alkoholen epoxidiert, anschließend mit einem Amin in
inertter Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen umsetzt
bis das Epoxid zu wenigstens etwa 80 % umgesetzt ist
und man eventuell nichtumgesetztes Ausgangsmaterial

...

durch Destillation gegebenenfalls bei vermindertem Druck abtrennt.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des epoxidierten Alkohols mit dem Amin in Gegenwart eines Reduktionsmittels vornimmt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man an das Reaktionsprodukt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid anlagert.
- 15 7. Verwendung von Hydroxyaminen und Hydroxyamine enthaltenden Reaktionsgemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.
- 20 8. Verwendung eines Produktes hergestellt durch Umsetzung von 9,10-Epoxystearylalkohol und Monoethanolamin in etwa äquimolarem Verhältnis nach einem der Ansprüche 4 bis 6 als Bestandteil in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

25

30

35