

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 316 701
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88118505.2

51

Int. Cl.4: **C07C 103/54 , D06M 13/46**

22

Anmeldetag: 07.11.88

30

Priorität: 14.11.87 DE 3738780

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

84

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

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72

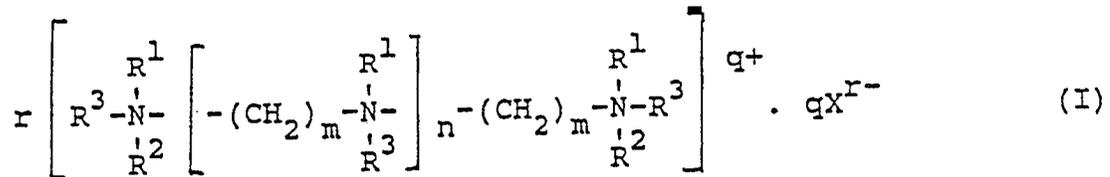
Erfinder: **Ploog, Uwe, Dr.**
Haydnstrasse 6
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: **Uphues, Günter**
Robert-Koch-Strasse 45
D-4019 Monheim(DE)

54

Quartäre Amidoammoniumsalze, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

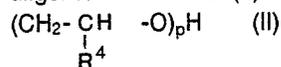
57

Beschrieben werden quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



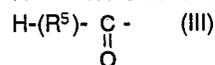
in der

R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II),

R³ für eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II) oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III)



in der

R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet,

m für 2 oder 3,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4,

q für eine ganze Zahl von 1 bis n + 1, die der Zahl der quartären N-Atome entspricht,

r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht und

EP 0 316 701 A2

EP 0 316 701 A2

X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure stehen, wobei an mindestens einem Stickstoffatom der Rest R¹ für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe und der Rest R³ für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III) stehen, Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen und ihre Verwendung zur Avivage von Textilien.

Quartäre Amidoammoniumsalze, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft quartäre Amidoammoniumsalze, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

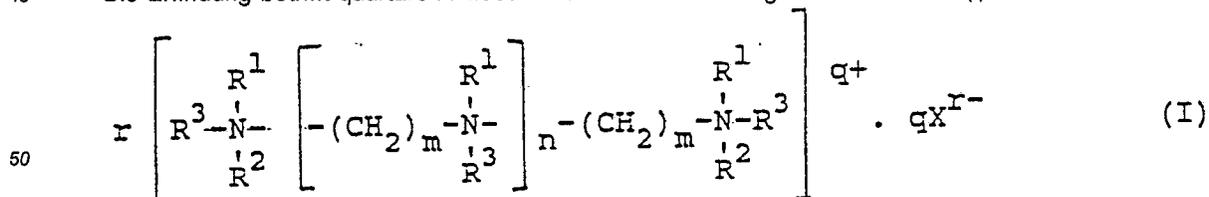
Es ist seit langem bekannt, daß quartäre Tetraalkylammoniumverbindungen mit zwei langkettigen und zwei kurzkettigen Alkylresten, beispielsweise zwei C₁₆- bis C₁₈-Alkylresten und zwei Methylresten, gewaschenen Textilien einen weichen Griff verleihen, wenn sie beim Wäschewaschen dem letzten Spülbad zugesetzt werden. Diese Textilweichmacher werden in großem Umfang in der Textiltechnik, in gewerblichen Wäschereien und bei der Wäsche im privaten Haushalt eingesetzt. Es wird angenommen, daß die als Textilweichmacher verwendeten quartären Ammoniumverbindungen wegen ihrer positiven Ladung leicht auf das Textilsubstrat aufziehen.

Der am häufigsten verwendete Textilweichmacher dieser Verbindungsklasse ist Distearyl-dimethylammoniumchlorid (siehe S. Billenstein et al, J. Am. Oil Chem. Society 61 (1984), Seiten 353 bis 357). Textilweichmacher dieses Typs besitzen zwar ausgezeichnete weichmachende Eigenschaften, weisen aber auch einige Nachteile auf. So besitzen die damit behandelten Gewebe eine gegenüber den unbehandelten Geweben verminderte Saugfähigkeit, was vom Verbraucher z.B. bei Kleidungsstücken, die im Kontakt mit der Haut getragen werden, und bei Frottier-Handtüchern als unangenehm empfunden wird. Derartige Textilweichmacher lassen sich bei der Wäsche häufig nicht wieder restlos vom Gewebe entfernen, so daß es - auch bei richtiger Dosierung - mitunter zu einer Akkumulierung der weichmachenden Wirkstoffe kommt, womit ebenfalls eine Verminderung der Saugwirkung der Textilien verbunden ist. Ein weiterer gravierender Nachteil dieser Textilweichmacher ist die durch das Chlorid-Anion verursachte korrosive Wirkung gegenüber Metalloberflächen, beispielsweise gegenüber Anlagenteilen der Waschmaschinen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Eigenschaften von Textilweichmachern auf Basis quartärer Ammoniumverbindungen zu verbessern. So ist es aus der US-PS 3 636 114 bekannt, daß durch die Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen mit zwei langkettigen 2-Hydroxyalkylresten die Saugfähigkeit der behandelten Textilien erhalten werden kann. Aus der DE-OS 22 56 234 sind quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei langkettigen 2-Hydroxy-3-alkoxypropylgruppen bekannt. Die DE-AS 16 19 043 offenbart Weichmachungsmittel, die quartäre Ammoniumverbindungen mit nur einem langen Alkylrest und drei kurzen Alkylresten enthalten. Dabei können die drei kurzen Alkylreste Hydroxyl- und Ethergruppen enthalten. In der niederländischen Patentanmeldung 68/08958 und der US-PS 3 591 405 sind quartäre Ammoniumverbindungen beschrieben, deren hydrophobe Reste Hydroxyalkylgruppen oder über Ethoxygruppen mit dem Stickstoff verknüpfte Alkylgruppen darstellen. Die in den genannten Druckschriften beschriebenen quartären Ammoniumverbindungen konnten sich jedoch langfristig als Textilweichmacher nicht durchsetzen, da entweder derartige modifizierte quartäre Ammoniumverbindungen präparativ schlecht zugänglich sind, somit im industriellen Maßstab nicht hergestellt werden können und daher für eine praktische Anwendung nicht in Frage kommen, oder weil die weichmachende Wirkung zu gering ist. Außerdem wurde bei der Anwendung derartiger Verbindungen auch immer wieder beobachtet, daß die Saugfähigkeit der Textilien nach Behandlung mit derartigen Textilweichmachern deutlich zurückgeht.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue quartäre Ammoniumverbindungen bereitzustellen, die in einfacher Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien erhalten werden können und außerdem durch eine über die Wahl der Ausgangsstoffe variable Methode den Zugang zu einer Vielzahl analog aufgebauter Produkte ermöglichen. Die neuen Verbindungen sollten den damit behandelten Textilien bei guter weichmachender Wirkung die Saugfähigkeit erhalten und sich bei der Wäsche der Textilien rückstandslos entfernen lassen. Weiterhin sollte eine korrosive Wirkung der Weichmacher gegenüber Metallteilen vermieden werden.

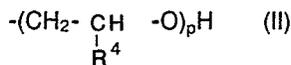
Die Erfindung betrifft quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der

allgemeinen Formel (II)



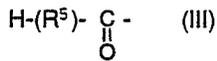
5 in der

R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II),

10 R³ für eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II) oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III)



in der

15 R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet,

m für 2 oder 3,

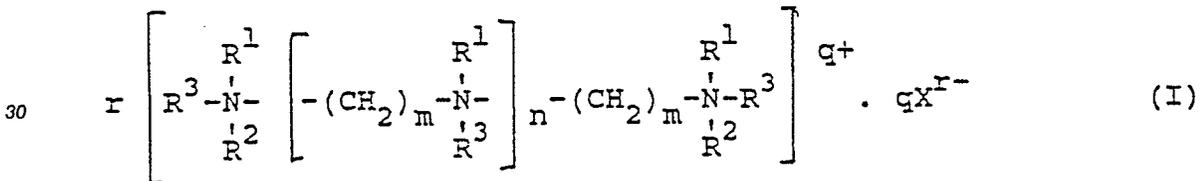
n für eine ganze Zahl von 0 bis 4,

q für eine ganze Zahl von 1 bis n + 1, die der Zahl der quartären N-Atome entspricht,

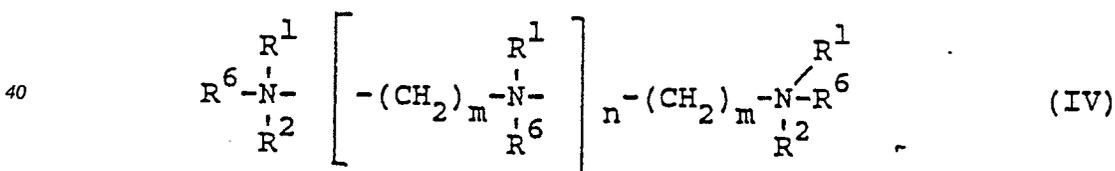
r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht und

20 X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure stehen, wobei an mindestens einem Stickstoffatom der Rest R¹ für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe und der Rest R³ für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III) stehen.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung quartärer Amidoammoniumsalze der
25 allgemeinen Formel (I)

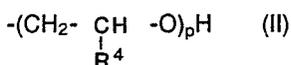


35 in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵, m, n, p, q, r und X die obigen Bedeutungen haben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diamine oder höhere Amine der allgemeinen Formel (IV)



45 in der

R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



in der

R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

p 1 bis 5

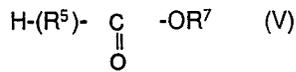
bedeuten,

55 R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und p 1 bis 5 bedeuten, und

R⁶ für ein freies Elektronenpaar oder Wasserstoff steht, wobei R⁶ ein freies Elektronenpaar bedeutet,

wenn R¹ für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe steht und R⁶ Wasserstoff bedeutet, wenn R¹ für ein freies Elektronenpaar steht, und mindestens einer der Reste R² und R⁶ Wasserstoff bedeutet, und
 m für 2 oder 3 und
 n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen,

5 mit Carbonsäuren oder deren Estern der allgemeinen Formel (V) acyliert,



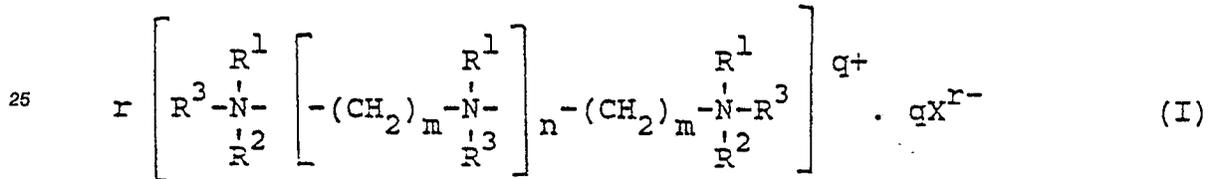
in der

10 R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen und
 R⁷ Wasserstoff, einen Methylrest, Ethylrest oder Glycerylrest bedeuten,
 die Reaktionsprodukte mit einer Säure der allgemeinen Formel (VI) umsetzt,
 (H⁺)_rX^{r-} (VI)

in der

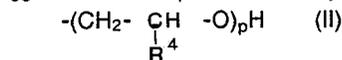
15 r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht, und
 X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure steht,
 die entstandenen Säureadditionssalze mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert und
 gewünschtenfalls die Reaktionsprodukte auf an sich bekannte Weise isoliert.

20 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung quartärer Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)



30 in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵, m, n, p, q, r und X die obigen Bedeutungen haben, zur Avivage von Textilien.

Die quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) sind neue Verbindungen. In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können die einzelnen mit R¹ bezeichneten Reste an den Stickstoffatomen gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben. Gleiches trifft auch für die Reste R² und R³ sowie für die Indizes m zu. In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) steht R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



in der R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 stehen. Für die erfindungsgemäßen quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) heißt dies, daß die einzelnen (mindestens zwei) Stickstoffatome in der Kette tertiäre Stickstoffatome sind, wenn R¹ für ein freies Elektronenpaar steht, also diese Position nicht durch einen organischen Rest der nachfolgend näher bezeichneten Art substituiert ist. Es ist jedoch auch möglich, daß an der mit R¹ bezeichneten Stelle der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen stehen. Diese stammen also aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl.

45 Die jeweiligen Stickstoffatome der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können jedoch auch an der mit R¹ bezeichneten Position eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) tragen. Dabei handelt es sich um mehr oder weniger lange Polyethoxyreste, Polypropoxyreste oder Polybutoxyreste, die endständig mit einem H-Atom "verschlossen" sind. Ihre Länge wird durch den Index p bestimmt, der erfindungsgemäß im Bereich von 1 bis 10 liegt.

50 Erfindungsgemäß bevorzugte, weil gute Avivage-Wirkung vermittelnde quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) tragen an einem oder mehreren der mit R¹ bezeichneten Positionen in der allgemeinen Formel (I) Gruppen der allgemeinen Formel (II), in der R⁴ für Wasserstoff oder Methyl und p für eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 stehen.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch die Reste R² an den in der Kette "endständigen" Stickstoffatomen gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben. Sie stehen für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II).

Neben Wasserstoff kommen also als Bedeutung für R² die geradkettigen Reste Methyl, Ethyl, Propyl,

Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Uneicosyl und Docosyl in Frage. Neben der geradkettigen Resten kann R² an den beiden endständigen N-Atomen jedoch auch für deren verzweigt-kettige Isomere stehen. Auch dabei ist es möglich, daß die beiden Reste R² an den endständigen N-Atomen

5 der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gleiche oder auch unterschiedliche Bedeutungen haben.

Anstelle der gesättigten Alkylreste können die Reste R² jedoch auch für Alkenylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen stehen. Als Alkenylreste kommen also die Reste Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenylnyl, Tridecenylnyl, Tetradecenylnyl, Pentadecenylnyl, Hexadecenylnyl, Heptadecenylnyl, Octadecenylnyl, Nonadecenylnyl, Eicosenylnyl, Uneicosenylnyl oder Docosenylnyl in Frage. Die Doppelbindungen können dabei an jeder beliebigen Stelle

10 der Alkenylgruppe stehen. Anstelle der Alkenylreste mit einer Doppelbindung in der Kette können auch solche Reste mit zwei oder mehr Doppelbindungen in der Kette stehen. Auch deren Positionen innerhalb der Kette unterliegen keiner Beschränkung. Wie auch bei den Alkylgruppen ist es auch bei den Alkenylgruppen möglich, verzweigt-kettige Reste vorzusehen.

Die als Reste R² in Betracht kommenden Alkyl- und Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

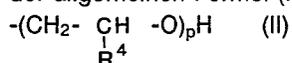
15 können auch an beliebigen Stellen der Kohlenwasserstoffkette mit Hydroxylgruppen substituiert sein.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen die Gruppen R² von solchen Verbindungen abstammen, die aus natürlichen Fetten oder Ölen durch entsprechende fettchemische Synthesen zugänglich sind. Das Spektrum der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) umfaßt mit Vorteil solche Verbindungen, in denen die Reste R² für Alkylgruppen bzw. Alkenylgruppen mit 12 bis 18 C-Atomen

20 stehen. Verbindungen mit Alkylgruppen oder Alkenylgruppen in diesem Bereich lassen sich aus natürlichen Fetten und/oder Ölen über an sich bekannte Synthesen problemlos herstellen und fallen üblicherweise nicht in Form definierter Einzelverbindungen, sondern in Form ihrer Gemische an, in denen die Reste R² über einen mehr oder weniger großen Bereich schwanken, der - je nach Herkunft des natürlichen Fettes oder Öles - mehr an der oberen oder mehr an der unteren Grenze des genannten C-Zahlen-Bereiches liegen

25 kann.

R² in den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann jedoch auch für Gruppen der allgemeinen Formel (II) stehen,



30 in der R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen. Derartige Gruppen wurden oben im Zusammenhang mit den Resten R¹ in der allgemeinen Formel (I) schon genauer definiert. Die Definition trifft auch für die Reste zu, die an den mit R² bezeichneten Positionen der allgemeinen Formel (I) stehen können.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß solche quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel

35 (I), in denen R² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) steht, in der R⁴ Wasserstoff oder Methyl und p eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 bedeuten. Auch solche Gruppen zeigen bei der erfindungsgemäßen Verwendung besonders gute Avivage-Effekte auf Textilien.

Besonders bevorzugt sind solche quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I), in denen R¹ und R² für eine solche Gruppe der allgemeinen Formel (II) stehen. In dieser allgemeinen Formel (II)

40 bedeutet in diesem besonders bevorzugten Fall R⁴ Wasserstoff oder Methyl und p eine ganze Zahl von 2 bis 8. Verbindungen dieser allgemeinen Formel lassen sich besonders gut konfektionieren und verleihen der Wäsche, die mit wäßrigen Lösungen derartiger Verbindungen behandelt wurde, einen weichen, flauschigen Griff.

In den quartären Amidoammoniumsalzen der allgemeinen Formel (I) steht R³ für eine Gruppe der oben genannten allgemeinen Formel (II), deren Definition an dieser Stelle vollständig übernommen werden kann, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III),



in der R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet. Die

50 Gruppen R³ sind in diesem Falle also Acylreste gesättigter, einfach ungesättigter oder zweifach ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen. Die genannten Acylreste (III) stammen also aus der Gruppe Caproyl, Pelargonoyl, Caprinoyl, Undecanoyl, Lauroyl, Tridecanoyl, Myristoyl, Pentadecanoyl, Palmitoyl, Margarinoyl, Stearoyl, Nonadecanoyl, Arachinoyl, Uneicosoyl und Behenoyl. Bevorzugt sind solche Verbindungen der

55 allgemeinen Formel (I), in denen R³ für Acylreste der allgemeinen Formel (III) steht, in denen R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 11 bis 17 C-Atomen bedeutet. Diese Acylreste entstammen solchen Fettsäuren, die in großen Mengen preiswert aus natürlichen Fetten und Ölen zugänglich sind und üblicherweise nicht in Reinform, sondern in Form von Mischungen mehrerer Homologer mit unterschiedlichen Zahlen von C-Atomen im Acylrest anfallen. Das Spektrum der Verbindungen, die

Acylreste mit 12 bis 18 C-Atomen enthalten, reicht dabei von Kokosöl über Palmkernöl, Palmöl, Baumwoll-samenöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Erdnußöl, Olivenöl und Rapsöl bis zu tierischen Fetten wie Talg.

Der Index m in der obigen allgemeinen Formel (I) steht für 2 oder für 3. Dies bedeutet, daß entweder
5 Ethylen- oder Propylenreste die einzelnen Stickstoffatome der quartären Amidoammoniumsalze unterein-
ander verbinden.

Der Index n in der obigen allgemeinen Formel (I) steht für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 4. Dies
bedeutet, daß die Verbindungen (I) entweder von Alkylendiaminen (n = 0), Dialkylentriaminen (n = 1),
Trialkylentetraminen (n = 2), Tetraalkylenpentaminen (n = 3) oder Pentaalkylenhexaminen (n = 4)
10 abstammen.

In den Gruppen der allgemeinen Formel (II) steht p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10. Dies
bedeutet, daß es sich bei den jeweiligen Gruppen um Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyketten handelt, in
denen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste aneinander gebunden sind.
Derartige Alkoxyreste sind erfindungsgemäß endständig mit einem H-Atom "verschlossen".

Die quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) setzen sich aus einem q positive
Ladungen aufweisenden Kation und einem r negative Ladungen aufweisenden Anion X zusammen. Die Zahl
der positiven Ladungen q entspricht dabei einer ganzen Zahl im Bereich von 1 bis n + 1, also letztlich der
Zahl der quartären N-Atome im Kation. Diese positiven Ladungen resultieren daraus, daß an mindestens
einem Stickstoffatom innerhalb des Kations der Rest R¹ für einen organischen Rest aus der oben näher
20 definierten Gruppe und der Rest R³ für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III), also einen Acylrest
der oben näher definierten Gruppe, steht.

Die Zahl r ist eine ganze Zahl größer oder gleich 1, die der Ladung des Säureanions X entspricht. Um
einen Ladungsausgleich in den erfindungsgemäßen quartären Amidoammoniumsalzen der allgemeinen
Formel (I) zu erzielen, müssen r kationische Reste mit q positiven Ladungen q anionischen Resten mit r
25 negativen Ladungen gegenüberstehen.

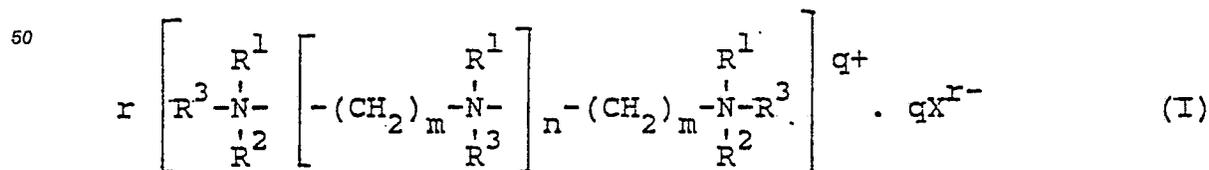
X in der allgemeinen Formel (I) steht für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend
wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure. Bevor-
zugt vorkommende anorganische Reste X stammen aus der Gruppe Phosphorsäure, phosphorige Säure,
unterphosphorige Säure, Schwefelsäure und schweflige Säure. Bevorzugte Säurereste X organischer
30 Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren entstammen aus der Gruppe Ameisen-, Essig-, Propion-, Glykol-,
Milch-, Malein-, Adipin-, Citronen-, Methylsulfon-, p-Toluolsulfon-, Benzol- und Salicylsäure.

Von den anionischen Resten X werden solche aus der Gruppe der organischen Reste von Monocarbon-
säuren oder Polycarbonsäuren bevorzugt. Diese ergeben quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen
Formel (I), die besonders gute Avivage-Eigenschaften zeigen. Von diesen sind die Reste der Milchsäure
(Lactat), Glykolsäure (Glykolat) oder Essigsäure (Acetat) besonders bevorzugt.
35

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)
sind dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) der Rest R¹ für eine Gruppe der
allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Methyl und p die Zahl 5 bedeuten, R² ebenfalls für einen Rest der
allgemeinen Formel (II), in dem R⁴ Wasserstoff und p die Zahl 1 bedeuten, R³ für einen Rest der
40 allgemeinen Formel (III), in dem R⁵ einen Alkylrest mit 15 bis 17 C-Atomen bedeutet, n für 0, m für 2, X
für einen Milchsäurerest (Lactat) und q sowie r für 1 stehen. Derartige bevorzugte Verbindungen, die sich
vom Aminoethylethanolamin (AEEA) ableiten und durch Acylierung mit Stearinsäure oder einem ihrer
Derivate und anschließende Umsetzung mit Propylenoxid entstehen, zeigen hervorragende Avivage-Wirkung
und verleihen der Wäsche einen weichen und flauschigen Griff.

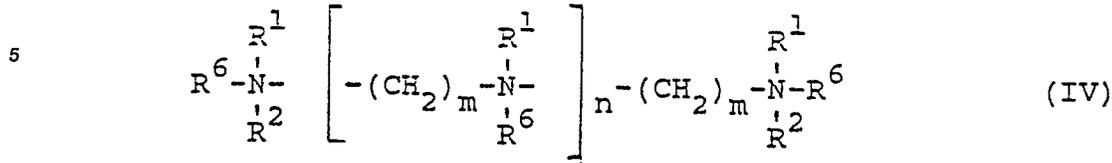
Herstellungsbedingt können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Gemisch mit vollacylierten
Aminen vorliegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung quartärer Amidoammoniumsalze der allgemeinen
Formel (I)

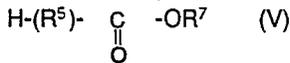


in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵, m, n, p, q, r und X die oben näher definierten Bedeutungen haben, bedient sich
einzeln an sich bekannter Verfahrensschritte.

In einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Diamine oder höhere Amine der allgemeinen Formel (IV)

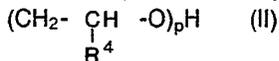


deren einzelne Gruppen unten näher definiert werden, mit Carbonsäuren oder deren Estern der allgemeinen Formel (V) acyliert



in der R^5 einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen und R^7 Wasserstoff, einen Methylrest, Ethylrest oder Glycerylrest bedeuten. Derartige Reste wurden oben im einzelnen näher definiert.

In den Diaminen oder höheren Aminen der oben genannten allgemeinen Formel (IV) stehen die Reste R^1 , die innerhalb des Amins (IV) gleich oder auch voneinander verschieden sein können, für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



in der R^4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und p die Zahl 1 bedeuten. Die Einzeldefinitionen für die Reste R^1 wurden oben im Zusammenhang mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) näher erläutert und treffen auch für die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in vollem Umfang zu.

In der allgemeinen Formel (IV) stehen die Reste R^2 , die innerhalb des Moleküls (IV) gleich oder voneinander verschieden sein können, für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, einen Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der oben genannten allgemeinen Formel (II), in der R^4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und p die Zahl 1 bedeuten. Die Einzeldefinitionen für R^2 wurden oben im Zusammenhang mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) näher definiert und treffen auch für die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) - mit der einschränkenden Bedeutung für p - in vollem Umfang zu. Gleiches trifft für die Indices m und n zu.

In der allgemeinen Formel (IV) steht R^6 für ein freies Elektronenpaar oder Wasserstoff. Beschränkend für die Bedeutung des Restes R^6 in der allgemeinen Formel (IV) ist es, daß R^6 ein freies Elektronenpaar bedeutet, wenn R^1 für einen organischen Rest aus der oben näher definierten Gruppe steht, oder daß R^6 Wasserstoff bedeutet, wenn R^1 für ein freies Elektronenpaar steht. Zusätzlich muß in den Aminen der allgemeinen Formel (IV) mindestens einer der Reste R^2 und R^6 Wasserstoff bedeuten.

Die Reaktion der Acylierung der Amine der allgemeinen Formel (IV) mit Carbonsäuren oder deren Estern der allgemeinen Formel (V) wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Mit Vorteil findet die Acylierung bei Temperaturen im Bereich von 85 bis 200 °C statt. Dabei ist gewährleistet, daß ein ausreichender Anteil freier Aminofunktionen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in Amidofunktionen der entsprechenden Carbonsäure überführt wird.

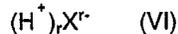
Um ein möglichst wirksames Textilweichmachungsmittel zu erhalten, muß ein bestimmtes Molverhältnis des Amins (IV) zur Carbonsäure oder deren Estern (V) vor Beginn der Acylierungsreaktion eingestellt werden. Dieses bewegt sich bevorzugt im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 3. Mit Vorteil wird ein Molverhältnis (IV) : (V) von 1 : 0,6 bis 1 : 2,5 eingestellt und das Gemisch der beiden Komponenten danach zur Reaktion gebracht. Dabei werden in befriedigender bis sehr guter Ausbeute die entsprechenden, an einem oder mehreren Stickstoffatomen acylierten Amidoamine erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man die Acylierungsreaktion in einem polaren organischen Lösungsmittel durch, in dem sich die Komponenten in ausreichender Menge lösen. Besonders bevorzugt wird in einem niederen Alkohol gearbeitet. Von den niederen, 1 bis 6 C-Atome aufweisenden Alkoholen hat sich besonders Isopropanol bewährt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Diamine der allgemeinen Formel (IV) ein, in der R^1 für ein freies Elektronenpaar oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R^4 Wasserstoff und p 1 bedeuten, R^2 für Wasserstoff oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R^4 Wasserstoff und p die Zahl 1 bedeuten, und n für 0 und m für 2 stehen. Mit besonderem Vorteil wird als Diamin Aminoethylethanolamin (AEEA) im ersten Reaktionsschritt acyliert.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, zur Acylierung Carbonsäuren oder deren Ester der allgemeinen Formel (V) zu verwenden, in der R⁵ für Alkylreste mit 15 bis 17 C-Atomen steht. Besonders bevorzugt wird Stearinsäure verwendet ((V), R⁵ = Alkylrest mit 17 C-Atomen). Die dabei entstehenden, mit Stearoylresten acylierten Amine zeigen bei ihrer Verwendung in der Avivage von Textilien
 5 besonders gute Ergebnisse.

In einem nächsten Verfahrensschritt werden erfindungsgemäß die Reaktionsprodukte der Acylierungsreaktion mit einer Säure der allgemeinen Formel (VI) umgesetzt



in der

10 r für eine ganze Zahl größer oder gleich 1, die der Ladung des Säureanions X entspricht, und
 X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure stehen.

Als Säuren der allgemeinen Formel (VI) kommen somit anorganische Säuren aus der Gruppe
 15 Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Schwefelsäure und schweflige Säure und organische Säuren (Carbonsäuren) aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Citronensäure, Methylsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzoesäure und Salicylsäure in Frage. Erfindungsgemäß sind für die Bildung der Säureadditionssalze organische
 20 Monocarbonsäuren aus der Gruppe Essigsäure, Glykolsäure und Milchsäure bevorzugt, da die entstehenden Salze bei der Verwendung als Avivagemittel für Textilien besonders gute Wirkung zeigen.

Die Menge der Säure der Formel (VI) wird vorzugsweise so bemessen, daß jeweils eine Aminofunktion des Acylierungsproduktes mit einer Säurefunktion umgesetzt wird.

Die Reaktion der Bildung der Säureadditionssalze wird ebenfalls nach für sich aus dem Stand der Technik bekannten Methoden durchgeführt. Dabei hat es sich bewährt, in Wasser oder einem Gemisch aus
 25 Wasser und einem organischen Lösungsmittel zu arbeiten. Bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel ein niederer Alkohol verwendet. Aus der Gruppe derartiger Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen wird Isopropanol als organisches Lösungsmittel bevorzugt verwendet, da es sich aufgrund seiner Flüchtigkeit besonders gut aus der Produktmischung entfernen läßt. Es können aber auch aliphatische Dirole, wie Glykol oder 1,2-Propandiol, oder deren Oligomere als organische Lösungsmittel eingesetzt werden.

30 In einem weiteren Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die entstandenen Säureadditionssalze mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Gegenwart von 10 bis 80 Gew.-% Wasser, bezogen auf den Gesamtansatz, alkoxyliert. Dabei wird in alle noch verfügbaren aminischen N-H-Bindungen innerhalb des Moleküls der im vorangehenden Schritt entstandenen Säureadditionssalze eine
 35 oder mehrere Ethoxy-, Propoxy- und/oder Butoxygruppen inseriert. Die Länge der Alkoxyketten richtet sich dabei nach dem Molverhältnis Säureadditionssalz : Alkoxylierungsreagens. Dieses Molverhältnis liegt in bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10. Dabei ist es möglich, als Alkoxylierungsreagens entweder ausschließlich eines der genannten Alkylenoxide oder auch beliebige Mischungen der genannten Alkylenoxide zu verwenden. Entsprechend der verwendeten
 40 Menge der einzelnen Alkylenoxide bilden sich dann auch Ketten von Ethoxy-, Propoxy- und/oder Butoxygruppen mit statistischer Kettenlängenverteilung und gegebenenfalls Verteilung der Ethoxy-, Propoxy- und Butoxyreste aus.

Bevorzugt wird als Alkoxylierungsreagens Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet. Das Molverhältnis liegt dabei weiter bevorzugt im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 5.

45 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Alkoxylierungsreaktion unter Druck durchgeführt. Dabei wird sichergestellt, daß in kurzer Zeit die gewünschte Menge an Alkoxylierungsreagens im Reaktionsmedium gelöst wird und die Insertionsreaktion bei vergleichsweise moderaten Reaktionsbedingungen stattfindet. Der Druck liegt üblicherweise im Bereich von 1,1 bis 4 bar, bevorzugt bei 2 bis 3,5 bar. Bei diesem vergleichsweise geringen Überdruck läuft die Insertionsreaktion der Alkylenoxide in die noch verbliebenen aminischen N-H-Bindungen bei 70 bis 100 °C, bevorzugt bei 80 bis
 50 90 °C, innerhalb von 1 bis 5 Stunden, meist jedoch schon in 1 bis 2 Stunden, vollständig ab.

Letztendlich ist es - sofern erwünscht - möglich, die Reaktionsprodukte auf an sich bekannte Weise aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Dies geschieht beispielsweise dadurch, daß man bei leichtem Unterdruck und/oder geringfügig erhöhter Temperatur gegebenenfalls im Verfahren verwendete Lösungsmittel vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt. In der Praxis werden dabei vorteilhafterweise bei erhöhter
 55 Temperatur geschmolzene, bei Raumtemperatur jedoch feste Massen der quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) erhalten. Unter den als bevorzugt gekennzeichneten Reaktionsbedingungen werden dabei Umsätze im Bereich von 80 bis 99 %, bezogen auf die nach der Acylierungsreaktion vorliegenden Aminfunktionen, erzielt.

Die im Verlaufe des Verfahrens erhaltenen quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) stellen Kationtenside dar, die zur Avivage von Textilien verwendet werden können. Insbesondere zeigen die Verbindungen (I) auf Baumwollgeweben eine überraschend gute Avivage-Wirkung, die diejenige von aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen übertrifft. Zudem besitzen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gegenüber herkömmlichen Avivage-Mitteln den Vorteil, daß die im unbehandelten Gewebe vorhandene Saugfähigkeit durch die Avivage-Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen weniger beeinträchtigt wird.

Praktischerweise werden die Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in wäßrigen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen zur Anwendung gebracht, die 10 bis 30 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Kationtenside ziehen auf das Gewebe auf und verleihen ihm nach Trocknung einen weichen Griff und eine gute Flauschigkeit. Die Saugfähigkeit wird - wie ausgeführt - weniger als bei bekannten Mitteln beeinträchtigt. Zudem lassen sich die Verbindungen bei nachfolgenden Waschvorgängen vollständig wieder von den Textilien entfernen und kumulieren folglich nicht auf der Faser.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

236,2 g (0,27 Äquivalente) eines durch Kondensation - zuletzt bei 200 °C - von 1,5 Mol einer technischen Stearinsäure und 1,0 Mol Hydroxyethylethylendiamin (Aminoethylethanolamin, AEEA) mit einem Aminstickstoff-Gehalt von 1,6 % (ermittelt durch Titration mit Perchlorsäure in essigsäurem Medium) hergestellten Acylierungsproduktes wurden in einem Autoklaven geschmolzen und mit 27,0 g (0,27 Mol) einer 90 %igen Milchsäure sowie 77,3 g Wasser gemischt. Nach Verschließen des Autoklaven wurden bei 80 bis 85 °C und einem maximalen Druck von 3 bar 59,5 g (1,35 Mol) Ethylenoxid innerhalb von 4 h eingeleitet. Es wurde eine hellfarbige Paste von cremiger Konsistenz erhalten, die bei Raumtemperatur zu einer festen Masse erstarrte.

Das Produkt hatte eine Säurezahl (SZ) - ermittelt analog DGF-Methode C-V2 - von 2,2, was, bezogen auf die eingesetzte Milchsäure, einem Umsetzungsgrad von 92 % entspricht.

Die Milchsäure hatte nicht mit Ethylenoxid reagiert, wie durch Erniedrigung des pH-Wertes auf 2,5 mittels Salzsäure und anschließende potentiometrische Titration mit Natronlauge festgestellt wurde. Die bei der Säurezahl-Bestimmung fehlende Milchsäure konnte nahezu quantitativ wiedergefunden werden.

Beispiel 2

850 g (1,0 Mol) gehärteter Rindertalg wurden nach an sich bekannten Methoden bei 95 bis 100 °C mit 69,7 g (0,67 Mol) Hydroxyethylethylendiamin (AEEA) bis zu einem Aminstickstoffgehalt des Produktes von 1,25 %, bestimmt durch Titration mit Perchlorsäure in essigsäurem Medium, umgesetzt.

250,6 g (0,22 Äquivalente) des erhaltenen Reaktionsproduktes wurden zusammen mit 22,0 g (0,22 Mol) 90 %iger Milchsäure, 20,0 g Isopropanol und 57,8 g Wasser in einem Autoklaven gemischt und unter Rühren bei 80 bis 85 °C und einem Druck von 3,5 bar innerhalb von 4 h mit 49,2 g (1,12 Mol) Ethylenoxid zur Reaktion gebracht. Es wurde eine bei Raumtemperatur feste Masse mit einer Säurezahl von 1,7 erhalten. Dies entspricht einem auf Milchsäure bezogenen Umsatz von 95 %.

Beispiel 3

558 kg eines analog Beispiel 2 erhaltenen Reaktionsproduktes aus gehärtetem Rindertalg und Hydroxyethylethylendiamin (Aminstickstoff-Gehalt 1,6 %, bestimmt wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben) wurden in einer Druckapparatur mit 64 kg 90 %iger Milchsäure und 193 kg Wasser gemischt. Bei einer Temperatur von 80 bis 85 °C und einem Maximaldruck von 4 bar wurden 185 kg Propylenoxid eingeleitet und mit dem acylierten Amin zur Umsetzung gebracht.

Es wurde ein bei 70 °C dünnflüssiges Produkt erhalten, das bei Raumtemperatur zu einer schmalzartigen Masse erstarrte. Die Säurezahl betrug 2,0. Dies entspricht einem auf Milchsäure bezogenen Umsetzungsgrad von 94 %.

Beispiel 4

484,5 g (1,04 Äquivalente) eines durch Kondensation - zuletzt bei 180 °C - aus 486 g (1,8 Mol) technischer Stearinsäure und 103 g (1,0 Mol) Diethylentriamin hergestellten Acylierungsproduktes mit einem Aminstickstoffgehalt von 3 %, bestimmt durch Titration mit Perchlorsäure in essigsäurem Medium, wurden mit 104 g (1,04 Mol) 90 %iger Milchsäure und 190,0 g Wasser dispergiert und im Autoklaven bei 95 bis 100 °C und einem maximalen Druck von 4,5 bar innerhalb von 5 h mit 224 g (5,1 Mol) Ethylenoxid umgesetzt. Es wurde eine bei erhöhter Temperatur fließende, bei Raumtemperatur erstarrende Masse erhalten, die eine Säurezahl von 4,9 hatte. Dies entspricht einem auf Milchsäure bezogenen Umsatz von 91,5 %.

10

Beispiel 5

172,0 g (0,5 Mol) eines aus technischer Stearinsäure und Hydroxyethylethylendiamin hergestellten cyclischen Amidoamins, (1-Hydroxyethyl-2-heptadecyl-imidazolin; Aminstickstoffgehalt, bestimmt durch Titration mit Perchlorsäure in essigsaurer Lösung: 4,04 %) wurden bei 80 °C mit 18,0 g Wasser behandelt und dadurch der Imidazolin-Ring geöffnet. Anschließend wurden 29,8 g (0,5 Mol) Essigsäure, 25,0 g Isopropanol und 45,9 g Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Autoklaven bei Temperaturen von 80 bis 85 °C und einem Maximaldruck von 3 bar innerhalb von 4 h mit 109,3 g (2,48 Mol) Ethylenoxid umgesetzt. Die bei Raumtemperatur zu einer schmalartigen Masse erstarrende Substanz hatte eine Säurezahl von 3,4. Dies entspricht einem Umsetzungsgrad, bezogen auf Essigsäure, von 95,1 %.

20

Beispiel 6

208,9 g (0,34 Mol) eines aus technischer Stearinsäure und Diethylentriamin hergestellten cyclischen Amidoamins (1-Stearoylamidoethyl-2-heptadecyl-imidazolin; Aminstickstoffgehalt, bestimmt durch Titration mit Perchlorsäure in essigsaurer Lösung: 2,27 %) wurden bei 80 °C mit 12,6 g Wasser behandelt und dadurch der Imidazolinring geöffnet. Danach wurde das Produkt mit 33,9 g (0,34 Mol) 90 %iger Milchsäure, 23,7 g Isopropanol und 46,4 g Wasser gemischt und im Autoklaven bei 80 bis 85 °C und einem Maximaldruck von 3 bar innerhalb von 4 h mit 74,5 g (1,69 Mol) Ethylenoxid umgesetzt. Die bei erhöhter Temperatur flüssige, bei Raumtemperatur zu einer festen Masse erstarrende Substanz hatte eine Säurezahl von 1,0. Daraus ergibt sich ein Umsetzungsgrad, bezogen auf Milchsäure, von 97,9 %.

30

35 Vergleichsbeispiel 1

60 g des in Beispiel 2 beschriebenen Umsetzungsproduktes aus gehärtetem Rindertalg und Hydroxyethylethylendiamin wurden nach Zugabe von 4 g Essigsäure und 256 g Wasser bei 80 °C zu einer 20 %igen Dispersion gemischt. Es wurde ein nach Abkühlung auf Raumtemperatur gut fließendes Produkt erhalten.

40

Beispiel 7

45

Prüfung der Wassermischbarkeit

Die Schmelze der entsprechend den Beispielen 1 bis 6 erhaltenen Produkte wurde bei 80 bis 85 °C mit soviel Wasser gemischt, daß jeweils wäßrige verdünnte Dispersionen resultierten, die 10, 15 und 20 % des quartären Amidoammoniumsalzes gemäß der Erfindung enthielten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Fließverhalten der Dispersionen visuell beurteilt.

50

Der Beurteilung der erfindungsgemäßen Verbindungen hinsichtlich ihrer Wassermischbarkeit wurde eine Beurteilung eines aus dem Stand der Technik bekannten Avivage-Mittels gegenübergestellt. Dabei handelte es sich um Distearyl dimethylammoniumchlorid.

55

Für eine spätere Verdünnung zu Avivage-Flotten für die Textilienbehandlung ist eine niedrige Viskosität vorteilhaft, da so eine homogene Verteilung der als Avivage-Mittel verwendeten Wirkstoffe schneller erreicht werden kann. Außerdem wird dadurch das Einspülverhalten in Waschmaschinen günstig beeinflusst.

Die Ergebnisse der Prüfung der Wassermischbarkeit sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:
Prüfung der Wassermischbarkeit

5

Verb. aus Bsp.	Fließverhalten bei einem Feststoffgehalt von			
	10 %	15 %	20 %	
10	1	dünnflüssig	dünnflüssig	leicht viskos
	2	leicht viskos	leicht viskos	leicht viskos
	3	dünnflüssig	dünnflüssig	leicht viskos
15	4	flüssig	leicht viskos	leicht viskos
	5	klar, dünn- flüssig	klar, dünn- flüssig	klar, dünn- flüssig
20	6	fließende Paste	bewegliche Paste	bewegliche Paste
	Vgl. 1)	pastös	pastös, fest	pastös, fest

Anmerkung: 1) Distearyl dimethylammoniumchlorid

25

Beispiel 8

30

Prüfung der thermischen Farbstabilität

Zur Prüfung der thermischen Farbstabilität wurden in eine Aluminiumschale (innerer Durchmesser: 8
35 cm) 10 g einer 20 %igen wäßrigen Dispersion der quartären Amidoammoniumsalze gemäß der Erfindung
eingewogen. Diese wurden 1 h bei 110 °C getrocknet. Danach wurde die Temperatur auf 140 °C erhöht
und 3 h auf diesem Temperaturniveau gehalten. Nach Abkühlung wurde die Farbe des Rückstandes
beurteilt. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

40

45

50

55

Tabelle 2

Prüfung der thermischen Farbstabilität

5	Verbindung aus Beispiel	Farbe
	1	hellgelb
10	2	fast weiß
	3	hellgelb
	4	weiß-beige
15	5	fast weiß
	6	weiß-beige
	Vgl. 1	hellbraun

20

Beispiel 9

25

Prüfung des Weichgriffs von behandelten Textilien

30 Ca. 30 g eines durch mehrfaches Waschen gehärteten Baumwollfrottee-Gewebes wurden in 600 ml einer wäßrigen Waschflotte, die jeweils 0,15 g (bezogen auf 100 %igen Wirkstoff) der erfindungsgemäßen quartären Amidoammoniumsalze enthielt, 3 min lang eingetaucht und bewegt. Die Frottee-Gewebe wurden anschließend geschleudert und an der Luft getrocknet.

35 Das Griffgefühl wurde durch zehn in der Prüfung der Weichheit von Textilien erfahrene Personen unabhängig voneinander geprüft und nach einer vorgegebenen Skala, die von "1 = sehr weich" bis "4 = hart" reichte, benotet.

Die Einzelergebnisse der Griff-Bewertung wurden gemittelt und sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

40

45

50

55

Tabelle 3

Prüfung des Weichgriffs von Textilien

5

Verbindung aus Beispiel	gemittelte Griffnote ¹⁾
1	1,1
2	1,1
3	1,2
4	1,3
5	1,2
6	1,1
Vgl. 1	1,8
Vgl. 2)	1,5

10

15

20

25

Anmerkungen: 1) Mittel aus 10 Einzelnoten

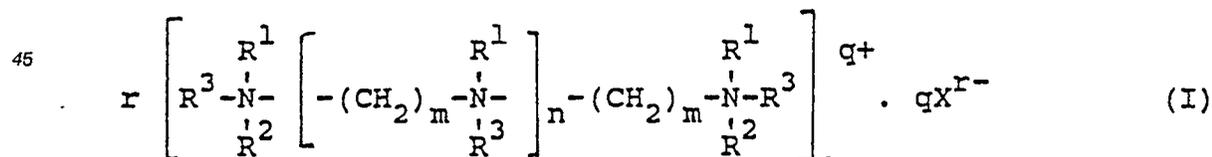
2) Distearyl dimethylammoniumchlorid
(= Stand der Technik)

30 Ergebnis:

Wie sich aus den Griffnoten im einzelnen ergibt, wurden von den Testpersonen die mit dem Mittel des Vergleichsbeispiels 1 behandelten Textilien noch deutlich schlechter bewertet als solche Textilien, die mit einem Avivage-Mittel des Standes der Technik (Distearyl dimethylammoniumchlorid) behandelt worden waren. Demgegenüber deutlich bessere Ergebnisse konnten die Testpersonen bei solchen Textilien feststellen, die mit quartären Amidoammoniumsalzen gemäß der Erfindung behandelt worden waren. Diese wurden ausnahmslos als "weich" bzw. "sehr weich" bewertet.

40 Ansprüche

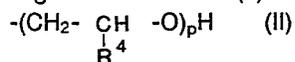
1. Quartäre Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)



50

in der

R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



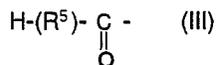
55

in der

R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II),

R³ für eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II) oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III)



5

in der

R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet,

m für 2 oder 3,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4,

10 q für eine ganze Zahl von 1 bis n + 1, die der Zahl der quartären N-Atome entspricht,

r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht und

X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure

15 stehen, wobei an mindestens einem Stickstoffatom der Rest R¹ für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe und der Rest R³ für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III) stehen.

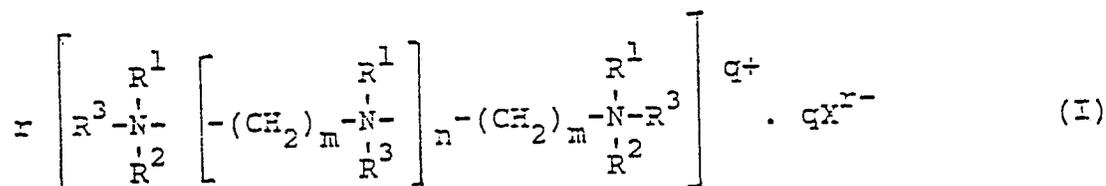
2. Salze der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und/oder R² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) stehen, in der R⁴ Wasserstoff oder Methyl und p eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeuten.

3. Salze der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R³ für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III) steht, in der R⁵ einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 11 bis 17 C-Atomen bedeutet.

4. Salze der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Methyl und p 5 bedeuten, R² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Wasserstoff und p 1 bedeuten, R³ für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III), in der R⁵ einen Alkylrest mit 15 bis 17 C-Atomen bedeutet, n für 0, m für 2, X für Lactat und q und r für 1 stehen.

5. Verfahren zur Herstellung quartärer Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)

30

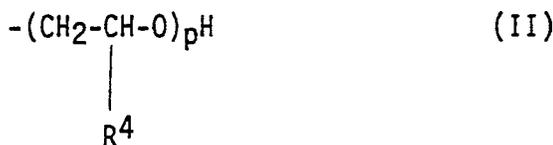


35

in der

R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II),

40



45

in der

R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

50 p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II),

R³ für eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II) oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III)

55



in der

R^5 einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet,

m für 2 oder 3,

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4,

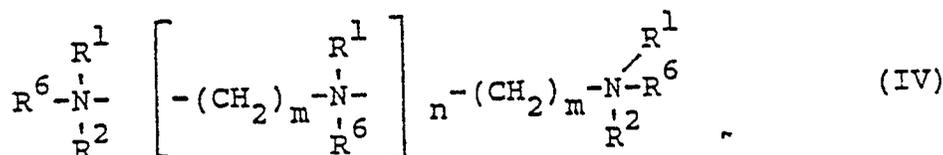
q für eine ganze Zahl von 1 bis $n + 1$, die der Zahl der quartären N-Atome entspricht,

r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht und

x für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure

stehen, wobei an mindestens einem Stickstoffatom der Rest R^1 für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe und der Rest R^3 für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III) stehen, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Diamine oder höhere Amine der allgemeinen Formel (V)



in der R^1 , R^2 , R^4 , m und n die für die Formel (I) angegebene Bedeutung haben, wobei in R^1 $p = 1$ ist, und R^5 für ein freies Elektronenpaar oder Wasserstoff stehen, wobei R^6 ein freies Elektronenpaar bedeutet, wenn R^1 für einen organischen Rest aus der obigen Gruppe steht, und R^6 Wasserstoff bedeutet, wenn R^1 für ein freies Elektronenpaar steht, und wobei mindestens einer der Reste R^2 und R^6 Wasserstoff bedeutet, und

m für 2 oder 3 und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen,

mit Carbonsäuren oder deren Estern der allgemeinen Formel (V) acyliert,

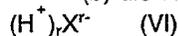


in der

R^5 einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen und

R^7 Wasserstoff, einen Methylrest, Ethylrest oder Glycerylrest bedeuten,

(b) die Reaktionsprodukte mit einer Säure der allgemeinen Formel (VI) umgesetzt,



in der

r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht, und

X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure steht,

(c) die entstandenen Säureadditionssalze mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert und

(d) gewünschtenfalls die Reaktionsprodukte auf an sich bekannte Weise isoliert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acylierungsreaktion bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 85 bis 200 °C, durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acylierungsreaktion bei einem Molverhältnis (IV) : (V) von 1 : 0,5 bis 1 : 3, bevorzugt von 1 : 0,6 bis 1 : 2,5, durchführt.

5 8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acylierungsreaktion in einem polaren organischen Lösungsmittel, bevorzugt in einem niederen Alkohol, besonders bevorzugt in Isopropanol, durchführt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) einsetzt, in der R¹ für ein freies Elektronenpaar oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Wasserstoff und p 1 bedeuten, R² für Wasserstoff oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), in der R⁴ Wasserstoff und p 1 bedeuten, und n für 0 und m für 2 stehen.

10. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Acylierung Carbonsäuren oder deren Ester der allgemeinen Formel (V) verwendet, in der R⁵ für Alkylreste mit 15 bis 17 C-Atomen steht.

15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Acylierung Stearinsäure verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acylierungsprodukte mit einer organischen Mono- oder Oligocarbonsäure aus der Gruppe Milchsäure, Glykolsäure und Essigsäure, bevorzugt mit Milchsäure, umsetzt.

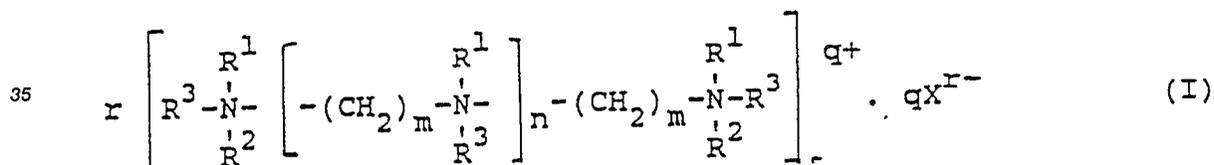
20 13. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzbildung in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt unter Verwendung eines niederen Alkohols als organisches Lösungsmittel, besonders bevorzugt unter Verwendung von Isopropanol, durchführt.

25 14. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierung der Säureadditionssalze bei einem Molverhältnis Säureadditionssalz : Alkoxylierungsreagens von 1 : 1 bis 1 : 10 durchführt.

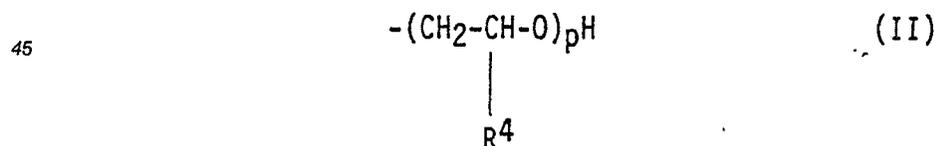
15. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 14 dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkoxylierungsreagens Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet.

30 16. Verfahren nach Ansprüchen 5, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierungsreaktion unter Druck, bevorzugt unter einem Druck bis maximal 5 bar, durchführt.

17. Verwendung der quartären Amidoammoniumsalze der allgemeinen Formel (I)



40 in der
R¹ für ein freies Elektronenpaar, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



50 in der
R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
p für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,
R² für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine Alkenylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen
55 oder eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II),
R³ für eine Gruppe der obigen allgemeinen Formel (II) oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (III)



5

in der

- R^5 einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkadienylrest mit 7 bis 21 C-Atomen bedeutet,
 10 m für 2 oder 3,
 n für eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 q für eine ganze Zahl von 1 bis $n + 1$, die der Zahl der quartären N-Atome entspricht,
 r für eine ganze Zahl ≥ 1 , die der Ladung des Säureanions X entspricht und
 X für das Anion einer nicht oxidierend und nicht korrodierend wirkenden anorganischen Säure oder
 15 einer organischen Monocarbonsäure oder Polycarbonsäure
 stehen, wobei an mindestens einem Stickstoffatom der Rest R^1 für einen organischen Rest aus der obigen
 Gruppe und der Rest R^3 für einen Rest der obigen allgemeinen Formel (III) stehen, zur Avivage von
 Textilien.

20 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungskonzentration der
 Verbindungen (I) in Wasser 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

25

30

35

40

45

50

55