

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 492 228 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91121021.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 1/90**

(22) Anmeldetag: **07.12.91**

(30) Priorität: **20.12.90 DE 4040887**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.92 Patentblatt 92/27

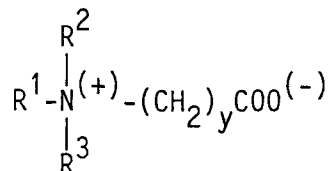
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
W-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: **Bade, Volkbert, Dr.**
Graffweg 38 b
W-4300 Essen 14(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung fließfähiger wässriger Dispersionen von Betainen.**

(57) Verfahren zur Herstellung fließfähiger wässriger Dispersionen, welche 10 bis 30 Gew.-% Betaine der allgemeinen Formel



enthalten,

R^1 geradkettiger Alkylrest mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen oder der Rest $\text{R}^4 \text{CONH}(\text{CH}_2)_x$, wobei $\text{R}^4 \text{CO}$ ein von einer gesättigten geradkettigen Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen abgeleiteter Acylrest und $x = 2$ oder 3 ist,

R^2, R^3 gleich oder verschieden und jeweils ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

y 1, 2 oder 3,

durch Quaternierung eines tertiären Amins der allgemeinen Formel

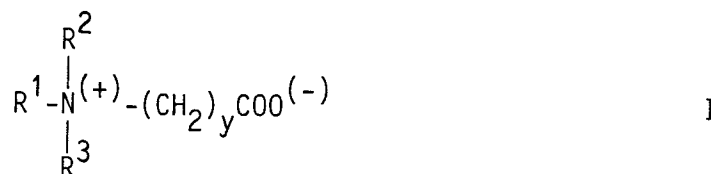
$\text{R}^1 - \text{NR}^2 \text{R}^3$

mit ω -Halogenalkylcarbonsäuren $\text{X}(\text{CH}_2)_y \text{COOY}$ oder deren Salzen (X = Halogenrest, Y = Wasserstoff-, Alkali- oder Ammoniumion) in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung bei erhöhten Temperaturen, wobei man dem Reaktionsgemisch vor der Quaternierungsreaktion anionische Tenside in solchen Mengen zusetzt, daß die fertige Lösung 1 bis 10 Gew.-% anionische Tenside enthält.

Man erhält weiße, fließfähige Dispersionen, die gut handhabbar, pump- und dosierfähig sind.

EP 0 492 228 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fließfähiger wäßriger Dispersionen, welche 10 bis 30 Gew.-% Betaine der allgemeinen Formel



enthalten,

R^1 Alkylrest mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen oder der Rest $\text{R}^4\text{CONH}(\text{CH}_2)_x$, wobei R^4CO ein von einer gesättigten Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen abgeleiteter Acylrest und $x = 2$ oder 3 ist,

R^2, R^3 gleich oder verschieden und jeweils ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 y 1, 2 oder 3,

durch Quaternierung eines tertiären Amins der allgemeinen Formel



mit ω -Halogenalkylcarbonsäure $\text{X}(\text{CH}_2)_y\text{COOY}$ oder deren Salzen ($x = \text{Halogenrest}$, $Y = \text{Wasserstoff-}, \text{Alkali- oder Ammoniumion}$) in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung bei erhöhten Temperaturen.

Betaine der vorgenannten Formel, bei denen R^1 ein Alkylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen oder deren Rest R^4CO der Acylrest einer Fettsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, haben in den vergangenen Jahren zunehmende Bedeutung zur Herstellung von Körperreinigungsmitteln erlangt. Sie verbinden ausgezeichnete Reinigungseigenschaften mit guter Hautverträglichkeit. Die Betaine bilden in wäßriger Lösung einen stabilen dichten Schaum aus, der auch in Gegenwart von Seife nicht zusammenfällt.

Die Herstellung der Betaine ist in vielen Patentschriften beschrieben, von denen die US-PS 3 225 074 stellvertretend genannt wird. Im allgemeinen setzt man dabei das entsprechende tertiäre Amin der allgemeinen Formel II mit dem Alkalisalz einer ω -Halogenalkylcarbonsäure, in der Regel dem Natriumsalz der Chloressigsäure, um. Die Reaktion verläuft vorzugsweise in wäßrigem Medium. Das bei der Reaktion entstandene Alkalichlorid verbleibt in der Lösung und wird nicht entfernt.

Die Betaine des Standes der Technik werden meist in Form ihrer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösungen in den Handel gebracht. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Betaine, die durch Quaternierung von Fettalkyldialkylaminen oder Fettsäureamidaminen erhalten worden sind, deren Fettalkyl- bzw. Fettsäurerest im Mittel 12 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. Je größer die Kettenlänge des Alkylrestes bzw. des zur Herstellung des Betains verwendeten Fettsäuregemisches ist, um so stärker erhöht sich jedoch die Viskosität der Betainlösungen bei steigender Konzentration. Es war deshalb nur möglich, von Betainen, deren Acylrest R^4CO von höheren Fettsäuren, wie etwa von Stearinsäure abgeleitet ist, niedrigkonzentrierte wäßrige Lösungen mit etwa 2 bis 5 Gew.-% Betain, herzustellen.

Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, die Viskosität von Betainlösungen dadurch zu verringern, daß man durch Zusatz anderer Tenside die Ausbildung einer wäßrigen Phase mit lamellarer Struktur, einer sogenannten G-Phase, anstrebt. Hierzu ist die britische Patentanmeldung 2 022 125 A zu nennen. Diese betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer konzentrierten wäßrigen oberflächenaktiven Zubereitung, welche als aktiven Bestandteil eine Mischung von wenigstens zwei nicht homologen grenzflächenaktiven Substanzen umfaßt, wobei jede der beiden Substanzen in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, vorliegt, und wobei die Mischung befähigt ist, eine flüssige G-Phase zu bilden, wobei wenigstens eine der oberflächenaktiven Substanzen durch eine Reaktion in wäßriger Lösung aus einem Vormaterial hergestellt werden kann, welches unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist und keinen wesentlichen Abbau der anderen oberflächenaktiven Substanz in der Mischung bewirkt, und wobei die Zubereitung dadurch gebildet wird, daß man wenigstens eines der Vormaterialien in die entsprechende oberflächenaktive Substanz in Gegenwart wenigstens einer der anderen oberflächenaktiven Substanz-Komponente umwandelt, und diese Umwandlung in Gegenwart von ausreichenden Mengen Wasser durchführt, um das Reaktionsgemisch in einem flüssigen Zustand zu halten und eine Endzubereitung zu erhalten, welche mindestens überwiegend in der G-Phase vorliegt.

Dieses Verfahren läßt sich am besten durch ein Beispiel verdeutlichen: In Beispiel 2 der britischen Patentanmeldung 2 022 125 A werden 797 g einer 70 %igen Lösung eines Natriumetherlaurylsulfates,

welche in der G-Phase vorliegt, mit 442 g eines C₁₂/C₁₄-Alkyldimethylamins zusammen mit 209 g Chloressigsäure in 140 g Wasser erhitzt, wobei der pH-Wert der Mischung durch Zugabe von NaOH-Lösung auf $7,8 \pm 0,2$ gehalten wird. Hier wird also ein Betain in Gegenwart eines Alkylethersulfates hergestellt. Das Produkt enthält 63 % oberflächenaktive Substanz, das Gewichtsverhältnis von Betain zu anionischem Tensid beträgt 1 : 1. Das Produkt ist flüssig und liegt in der G-Phase vor.

Dieses Verfahren läßt sich jedoch nicht auf Betaine anwenden, deren Alkylrest R¹ oder deren Acylrest R⁴CO- 16 und mehr Kohlenstoffatome aufweist. Mit diesen Produkten bilden sich in wäßrigem Medium mit anionaktiven Tensiden in den angegebenen Konzentrationsbereichen keine lamellaren Strukturen aus, die in der G-Phase vorliegen.

Die Erfindung befaßt sich somit mit dem technischen Problem, fließfähige, gießbare und damit dosierbare wäßrige Zubereitungen auch von Betainen der allgemeinen Formel I, deren Rest R¹ bzw. deren Rest R⁴CO- 16 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist, bereitzustellen.

Dies gelingt durch das erfindungsgemäße Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Reaktionsgemisch vor der Quaternierungsreaktion anionische Tenside in solchen Mengen zusetzt, daß die fertige Lösung 1 bis 10 Gew.-% anionische Tenside enthält.

Vorzugsweise enthält die fertige Lösung 2 bis 5 Gew.-% anionische Tenside.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wäßrige Betain-Dispersion erhalten. Das Betain liegt somit in Form kleiner Teilchen als äußere Phase in der Dispersion vor. Zu einem Produkt mit lamellarer G-Phase bestehen u. a. folgende Unterschiede:

Erfindungsgemäßes Produkt	Dispersion mit G-Phase
weiße Dispersion in weitem Konzentrationsbereich stabil	transparentes bis schwach trübes Gel nur innerhalb eines sehr engen Konzentrationsbereiches stabile G-Phase
zeigt Verhalten einer Newtonschen Flüssigkeit	zeigt Verhalten eines thixotropen Gels

Es handelt sich somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um einen anderen Zustand der wäßrigen Zubereitung, als er in der britischen Patentanmeldung 2 022 125 A beschrieben worden ist. Dabei war es in keiner Weise vorhersehbar, daß bei den Betainen der allgemeinen Formel I mit längerer Kohlenstoffkette anstelle der flüssigen lamellaren G-Phase eine Dispersion anderen Viskositätsverhaltens entstehen würde.

Besonders bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren tertiäre Amine verwendet, deren Rest R¹ ein Alkylrest mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen ist. Gleiches gilt für den Rest R⁴.

Besonders bevorzugt sind somit als Reste R¹ die Reste C₁₈H₃₆-, C₂₀H₄₂- und C₂₂H₄₄-, als Reste R⁴CO- die Acylreste der Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure.

Als anionaktive Tenside sind insbesondere Alkali-, Ammonium- oder Aminsalze von Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylarylsulfonaten, α -Olefinsulfonaten oder Sulfobernsteinsäurehalbestern bevorzugt. Beispiele hierfür sind Laurylsulfat, Polyoxyethylen-3-laurylethersulfat, Na-Dodecylbenzylsulfonat. Ihre Konzentration, bezogen auf Zubereitung, liegt bei etwa 1 bis maximal 5 Gew.-%.

Eine typische, beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Zubereitung hat folgende Zusammensetzung

Betain *	22,8 Gew.-%
Natriumlaurylethersulfat	3,5 Gew.-%
Natriumchlorid	3,4 Gew.-%
Glykolsäure	0,3 Gew.-%
Wasser	70,0 Gew.-%
	100,0 Gew.-%

* R¹ = C₁₇H₃₅CONH(CH₂)₃- ; R², R³ = CH₃ ; y = 1

Das Produkt ist eine weiße, fließfähige Dispersion mit einer Viskosität von 3000 bis 5000 mPas bei 25° C.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die Eigenschaften der hierbei erhaltenen Produkte sollen durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einen 500-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, werden eingewogen:

- 36,8 g (0,1 Mol) Stearinsäuredimethylaminopropylamid
 12,8 g (0,11 Mol) Natriummonochloracetat
 5 23,2 g Natriumlaurylethersulfat (28 gew.-%ig in H₂O) 6,5 g 100 gew.-%ig
 und
 124,0 g Wasser.

Dieses Gemisch läßt man 10 Stunden bei 95 bis 98° C unter Rühren reagieren und anschließend abkühlen.

- 10 Man erhält 186,3 g einer fließfähigen, weißen Dispersion folgender Zusammensetzung:

42,6 g Stearinsäurebetain	= 22,8 Gew.-%
6,5 g Natriumlaurylethersulfat	= 3,5 Gew.-%
6,5 g Natriumchlorid	= 3,5 Gew.-%
130,7 g Wasser	= 70,2 Gew.-%

Die Viskosität der Dispersion beträgt bei Raumtemperatur 3000 mPas.

20 Beispiel 2

In einen 500-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, werden eingewogen:

- 36,8 g Stearinsäuredimethylaminopropylamid
 25 12,8 g Natriummonochloracetat
 13,4 g Natriumlaurylethersulfat (28 gew.-%ig in H₂O)
 und
 124,0 g Wasser.

Das Gemisch läßt man 10 Stunden bei 95 bis 98° C reagieren und anschließend abkühlen.

- 30 Man erhält 187 g einer fließfähigen, weißen Dispersion der folgenden Zusammensetzung:

22,9 Gew.-% Stearinsäurebetain
 2,0 Gew.-% Natriumlaurylethersulfat
 3,5 Gew.-% Natriumchlorid
 71,6 Gew.-% Wasser.

- 35 Die Viskosität der Dispersion beträgt bei Raumtemperatur $\approx$ 4000 mPas.

Beispiel 3

- In einem Versuch gemäß Beispiel 2 wird unter sonst gleichen Bedingungen die Einsatzmenge des Natriumlaurylethersulfats (100 gew.-%ig) auf 5 Gew.-% des Ansatzes erhöht.

Man erhält ebenfalls eine fließfähige, weiße Dispersion eines Stearinsäurebetains der folgenden Zusammensetzung:

- 22,9 Gew.-% Stearinsäurebetain
 5,0 Gew.-% Natriumlaurylethersulfat
 45 3,5 Gew.-% Natriumchlorid
 68,6 Gew.-% Wasser.

Die Viskosität der Dispersion beträgt bei Raumtemperatur $\approx$ 2000 mPas.

- In den nachfolgenden Versuchen werden bei sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 jeweils 0,1 Mol des entsprechenden Fettsäuredimethylaminopropylamids mit 0,11 Mol Natriumchloracetat unter Zusatz von 3,5 Gew.-% des jeweiligen Tensids (100 gew.-%ig) eingesetzt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse im einzelnen dargestellt.

Tabelle

Tensid	R ⁴ =		
	C ₁₅ H ₃₁ CO-	C ₁₇ H ₃₅ CO-	C ₂₁ H ₄₃ CO-
Natriumlaurylether-3-sulfat	+	+	+
Dodecylbenzolsulfonat	+	+	+
α-Olefinsulfonat	+	+	+
Natriumlaurylsulfat	+	+	+
Ammoniumlaurylsulfat	+	+	+
Triethanolaminlaurylsulfat	+	+	+
Polyoxyethylen-8-stearat	-	-	-
Polyoxyethylen-20-stearat	-	-	-
Polyoxyethylen-40-stearat	-	-	-
Polyoxyethylen-4-laurylether	-	-	-
Polyoxyethylen-23-laurylether	-	-	-
Polyoxyethylen-10-stearylether	-	-	-
Polyoxyethylen-20-stearylether	-	-	-
Polyoxyethylen-20-sorbitan-monolaurat	-	-	-
Polyoxyethylen-4-sorbitan-monolaurat	-	-	-
Polyoxyethylen-20-sorbitan-monooleat	-	-	-
Polyoxyethylen-5-sorbitan-trioleat	-	-	-
Polyoxyethylen-20-oleylether	-	-	-

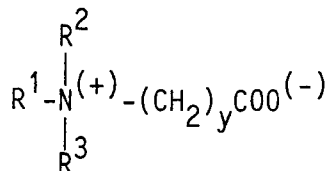
- = nicht fließfähig bzw. vergelt

+ = fließfähig; 2000 bis 5000 mPas

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß erhaltenen Dispersionen fließfähig sind. Ersetzt man die anionischen Tenside durch nichtionogene Tenside, erhält man nicht mehr fließfähige bzw. vergelte Produkte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fließfähiger wäßriger Dispersionen, welche 10 bis 30 Gew.-% Betaine der allgemeinen Formel



enthalten,

R^1 geradkettiger Alkylrest mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen oder der Rest $\text{R}^4\text{CONH}-(\text{CH}_2)_x-$, wobei R^4CO ein von einer gesättigten geradkettigen Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen abgeleiteter Acylrest und $x = 2$ oder 3 ist,
 R^2, R^3 gleich oder verschieden und jeweils ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 y 1, 2 oder 3,

durch Quaternierung eines tertiären Amins der allgemeinen Formel



mit ω -Halogenalkylcarbonsäuren $\text{X}(\text{CH}_2)_y\text{COOY}$ oder deren Salzen ($x = \text{Halogenrest}$, $Y = \text{Wasserstoff-}, \text{Alkali- oder Ammoniumion}$) in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung bei erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch vor der Quaternierungsreaktion anionische Tenside in solchen Mengen zusetzt, daß die fertige Lösung 1 bis 10 Gew.-% anionische Tenside enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch anionische Tenside in solchen Mengen zusetzt, daß die fertige Lösung 2 bis 5 Gew.-% anionische Tenside enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man tertiäre Amine quaterniert, deren Rest R^1 entweder ein Alkylrest mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, oder deren Rest R^4CO der Acylrest einer Fettsäure mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionisches Tensid Alkali-, Ammonium- oder Aminsalze von Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylarylsulfonaten, α -Olefinsulfonaten oder Sulfobernsteinsäurehalbestern verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91121021.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	<u>CH - A - 651 585</u> (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) * Ansprüche 1,2,5; Beispiel 2 * --	1,3,4	C 11 D 1/90
A	<u>US - A - 4 497 825</u> (BADE) * Ansprüche; Beispiele * --	1,3	
A	<u>EP - A - 0 243 619</u> (TH. GOLDSCHMIDT AG) * Ansprüche; Beispiele * --	1,3	
A	<u>GB - A - 2 114 996</u> (COLGATE-PALMOLIVE AG) * Seite 3, Zeile 63 - Seite 4, Zeile 3 * --	1,3,4	
A	<u>US - A - 4 246 131</u> (LOHR) * Gesamt * ----	1,3,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-03-1992	Prüfer SEIRAFI
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			