(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 499 282 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.07.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C11D 1/62**, C11D 3/00, D06M 13/46, D06M 13/463

(21) Anmeldenummer: **92102533.4**

(22) Anmeldetag: **14.02.92**

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

(54) **Wasserhaltiges Konzentrat von mindestens einer alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindung.**

(30) Priorität: **15.02.91 DE 4104618**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.92 Patentblatt 92/34

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.07.95 Patentblatt 95/27

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 074 056
EP-A- 0 315 126
WO-A-85/00617
WO-A-90/05129
FR-A- 2 391 991
GB-A- 1 165 007
US-A- 4 399 045

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 26, Dezember 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 195196,& JP-A-63 260 991 (KAO Corp.)

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Hoffmann, Heinz, Prof. Dr.**
Waldsteinring 40
W-8580 Bayreuth (DE)
Erfinder: **Hertel, Günther, Dr.**
Talhauserstrasse 27
W-8269 Burgkirchen (DE)
Erfinder: **Seitz, Hubert, Dr.**
Talhauserstrasse 27
W-8269 Burgkirchen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.09/3.3.3)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wasserhaltiges Konzentrat von einer oder von mehreren alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen, die ein N-Atom mit bis zu zwei H-Atomen oder bis zu zwei kurzkettigen Alkylsubstituenten, ferner einen mittelkettigen und einen langkettigen Alkyl- oder Alkenylsubstituenten enthalten.

Wasserlösliche Ammoniumverbindungen, die ein oder zwei mittel- bis längerkettige Alkyl- oder Alkenylsubstituenten am Stickstoffatom aufweisen, finden vielfach Anwendung, beispielsweise in der Waschmittel- und Textilhilfsmittelindustrie, wo sie in der Regel als verdünnte wäßrige Lösungen eingesetzt werden. Um einesteils Transport- und Verpackungskosten zu sparen und sie anderenteils leicht transportierbar und dosierbar zu machen, ist man bestrebt, die wasserlöslichen Ammoniumverbindungen flüssig, als möglichst konzentrierte Lösungen in Wasser oder wassermischbaren Lösungsmitteln anzuwenden. Nachteilig dabei ist, daß die Lösungsmittel in der Regel die konzentrierten Lösungen leicht brennbar und feuergefährlich machen sowie die Entsorgung der beim Verwender daraus erzeugten verdünnten wäßrigen Lösungen durch Erhöhung von deren chemischem Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) erschweren. Konzentrierte Lösungen nur in Wasser zeigen in der Regel entweder als solche ungünstig hohe Viskositäten und/oder werden bei der Verdünnung mit Wasser hochviskos, was ihre gleichmäßige Verteilung und problemlose Verwendung behindert. Es besteht daher ein Bedarf an wasserhaltigen Konzentraten von alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen mit längerkettigen Substituenten, die niedrigviskos und problemlos mit Wasser verdünnbar sind.

Aus GB-A-1 165 007 ist ein Gemisch aus zwei Ammoniumverbindungen bekannt, von denen die eine zwei langkettige und zwei kurzkettige, die andere einen langkettigen und drei kurzkettige oder einen langkettigen, einen Arylalkylsubstituenten und Zwei kurzkettige Alkylsubstituenten am Stickstoffatom aufweist. Die beiden Ammoniumverbindungen sollen im Mischungsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 angewendet werden. Neben anderen Verbesserungen sollen diese Mischungen keine schleimigen und Faden ziehenden Lösungen, die 3 bis 6 Gew.-% aktive Substanz enthalten, ergeben. Über das Verdünnungsverhältnis wäßriger Konzentrate, die Mischungen nach GB-A-1 165 007 enthalten, im üblichen viskositätskritischen Bereich von etwa 15 bis 50 Gew.-% aktive Substanz, ist nichts ausgesagt.

Ein flüssiges, mit Wasser leicht verdünnbares niedrigviskoses Konzentrat, das neben einem Anteil Wasser aus zwei mit organischen Resten substituierten Ammoniumsalzen besteht, ist aus der CA-A-1 186 619 bekannt. Eines dieser beiden Ammoniumsalze enthält einen langkettigen und zwei kurzkettige Alkylsubstituenten, das andere, als Lösungsvermittler dienende Ammoniumsalz, enthält zwei langkettige und einen kurzkettigen Alkylsubstituenten, beide Ammoniumverbindungen enthalten je einen Benzylsubstituent, der am aromatischen Kern seinerseits substituiert sein kann.

US-A-4 654 152 beschreibt pumpfähige Konzentratmischungen, die zwei in situ hergestellte, mit organischen Resten substituierte Stickstoffverbindungen, gelöst in einem Alkohol, der 1 bis 3 C-Atome aufweist, enthalten. Eine dieser N-Verbindungen ist ein Imidazoliniumsalz, die andere ein Ammoniumsalz, das am N-Atom zwei langkettige und zwei kurzkettige Alkylsubstituenten trägt. Die Lösung in Alkohol verteuert die Gemische und erhöht deren Feuergefährlichkeit erheblich. Der Alkoholgehalt von wäßrigen Verdünnungen dieser Gemische erhöht ferner deren chemischen Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) und erschwert dadurch die Entsorgung solcher Verdünnungen nach deren Gebrauch.

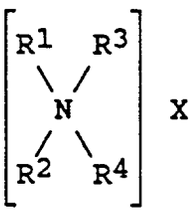
In FR-A-2 391 991 werden Ammoniumverbindungen insbesondere als Hilfsmittel beim Färben von Fasermaterialien mit kationischen Farbstoffen beschrieben, wobei zwei Substituenten am N-Atom $-CH_3$ sind, ein weiterer Substituent unter anderem ein C_8 bis C_{30}-Alkylrest ist, der über ein sekundäres Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom gebunden ist, und der vierte Substituent unter anderem ein C_1 bis C_{20}-Alkylrest oder ein C_2 bis C_{20}-Alkenylrest ist. Über eine Anwendung der beschriebenen Ammoniumverbindungen in Form von wäßrigen Konzentraten wird nichts gesagt.

Aus WO-A-90/05129 sind schließlich Ammoniumverbindungen zur antistatischen Ausrüstung von Polymeren bekannt, wobei von den Substituenten R, R^1, R^2 und R^3 am N-Atom R unter anderem ein C_2 bis C_{22}-Alkyl, R^1 ein C_1 bis C_3-Alkyl oder C_8 bis C_{18}-Alkyl, R^2 ein C_1 bis C_3-Alkyl und R^3 ein Alkylenoxyrest ist. Auch hier werden keine konkreten wasserhaltigen Zusammensetzungen aus den beschriebenen Ammoniumverbindungen erwähnt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein wasserhaltiges Konzentrat von einer oder von mehreren alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen zur Verfügung zu stellen, das in dem für eine leichte Handhabung wichtigen Temperaturbereich von 15 bis 40 °C über einen weiten Konzentrationsbereich niedrige Viskosität aufweist und mit Wasser ohne wesentliche Viskositätssteigerung beliebig verdünnt werden kann, das ferner bei sehr hohen Konzentrationen durch Anwendung von Temperaturen bis 80 °C dünnflüssig und leicht verdünnbar gemacht werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein wasserhaltiges Konzentrat von mindestens einer alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindung, bestehend im wesentlichen aus

a) 40 bis 85 Gew.-% von einer Ammoniumverbindung der Formel



(I)

worin bedeuten

R^1 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,

R^2 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 4, 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, (3) mit 6 oder 7 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome hat, oder (4) mit 7 oder 8 C-Atomen, wenn R^1 18 C-Atome hat,

R^3 und R^4, gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und

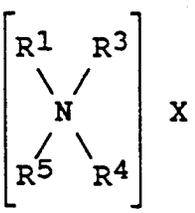
X ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

oder von einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen, und

b) 15 bis 60 Gew.-% Wasser, Gewichtsprozente bezogen auf das gesamte Gemisch.

Die genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß auch gelöst durch ein wasserhaltiges Konzentrat von mehreren alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

a) 40 bis 85 Gew.-% von einem Gemisch von einer ersten Ammoniumverbindung der Formel



(II)

worin bedeuten

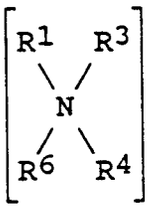
R^1 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,

R^5 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 3 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 3 oder 4 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, (3) mit 4 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome hat, oder (4) mit 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 18 C-Atome hat,

R^3 und R^4, gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und

X ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

und einer zweiten Ammoniumverbindung der Formel



(III)

worin bedeuten

R^1 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,

R^6 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 7 oder 8 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 8, 9 oder 10 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, oder (3) mit 9, 10, oder 11 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome oder 18 C-Atome hat,

R^3 und R^4, gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und

X ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

wobei die beiden Ammoniumverbindungen (II) und (III) in einem solchen Verhältnis gemischt worden sind, daß der Mittelwert der Anzahl der C-Atome von R^5 und R^6 im Gemisch einen Wert von n/2 - p hat, wobei n die Anzahl der C-Atome in R^1 ist und p 1 bis 2 ist, und

b) 15 bis 60 Gew.-% Wasser, Gewichtsprozente bezogen auf das gesamte Gemisch.

Sofern R^1, R^2, R^5 und/oder R^6 ein Alkenylrest ist, kann dieser 1 bis 3 Doppelbindungen in der C-Kette aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate enthalten 15 bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf das gesamte Gemisch (Konzentrat). Innerhalb solcher Wassergehalte tritt die vorteilhafte erfindungsgemäße Wirkung auf. Gemische mit weniger als 15 Gew.-% Wasser sind schwieriger und kostenaufwendiger herstellbar und haben bisweilen auch nicht die gewünschte niedrige Viskosität. Gemische mit über 60 Gew.-% Wasser ergeben unnötig hohe Transport- und Verpackungskosten und Zeigen gegenüber üblichen, meist quartären Ammoniumverbindungen eines vergleichbaren Typs keine günstigeren Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate können durch Mischung der einzelnen Komponenten hergestellt werden oder vorteilhaft durch in-situ-Herstellung der Anmoniumverbindung(en), gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und anschließende Aufkonzentrierung durch Abdampfen von Lösungsmitteln und, sofern erforderlich, durch Verdünnung mit Wasser,

Die Ammoniumverbindung(en) werden beispielsweise zweckmäßig nach an sich bekannten Verfahren aus Aminen durch Anlagerung von Alkyl- oder Alkylenestern vorzugsweise starker Säuren erzeugt. Geeignete Ester sind beispielsweise die der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Phenylsulfonsäure, Methylphenylsulfonsäure, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Gut geeignet sind auch die Alkyl- und Alkylenester der Kohlensäure. Es kann vorteilhaft sein, nach Herstellung des entsprechenden, am N ganz oder teilweise substituierten Ammoniumsalzes mit einem gut reagierenden Säureester, beispielsweise einem Alkylbromid oder einem Dialkylcarbonat, das Anion des Ammoniumsalzes gegen ein anderes Anion, beispielsweise Chlorid, auszutauschen, wenn dessen Ester, beispielsweise Alkylchlorid, nicht so reaktionsfähig ist als der für die Reaktion mit dem Amin verwendete Ester.

Die Reaktion des Amins mit dem Ester kann ohne lösungsmittel durchgeführt werden, es ist jedoch häufig vorteilhaft ein Lösungsmittel einzusetzen, insbesondere ein solches, das ein hohes Dipolmoment aufweist, wie Wasser, Acetonitril, Alkanole, wie Isopropanol, Alkylenglykole, wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Dialkylenglykole.

Auch Lösungsmittelgemische, beispielsweise Wasser und ein Alkanol mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasser und Acrylnitril, können mit Vorteil angewendet werden. Ein Teil des oder der verwendeten Lösungsmittel oder, wenn das Lösungsmittel nicht Wasser ist, auch die ganze Lösungsmittelmenge kann beispielsweise durch Abdampfen entfernt und wiedergewonnen werden. Das gleiche gilt auch für nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, wie Amine und/oder Ester. Die verbleibende Ammoniumverbindung beziehungsweise, wenn ein Gemisch von Aminen oder ein Gemisch von Estern oder ein Gemisch von Aminen und von Estern eingesetzt wurde, die verbleibenden Ammoniumverbindungen werden dann mit Wasser in einer Menge versetzt, daß das Konzentrat 15 bis 60 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Konzentrat, enthält.

Anstelle der Ester kann für die Umsetzung mit dem Amin auch eine Mischung des entsprechenden Alkanols beziehungsweise Alkenols zusammen mit einer Säure, einem Säureanhydrid, Säurechlorid oder

Säurebromid verwendet werden, beispielsweise ein Alkanol und Methylphenylsulfochlorid, oder ein Alkanol und Chlorwasserstoff.

Die Temperatur für die Umsetzung des Amins oder der Amine mit dem Ester oder den Estern beziehungsweise deren Vorprodukten Säure und Alkohol kann in weiten Grenzen schwanken. Temperaturen von 20 bis 150 °C sind im allgemeinen ausreichend. Es kann bei normalem Atmosphärendruck oder dem autogenen Druck der Reaktionsmischung gearbeitet werden. Im allgemeinen sind Drucke bis zu 1 MPa ausreichend.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate haben eine geringe Viskosität, die sie gut pumpbar, transportfähig und dosierbar macht. Sie sind ferner mit Wasser ohne nennenswerte Viskositätserhöhung verdünnbar, was ihre Anwendung erleichtert. Die Konzentrate enthalten praktisch keine brennbaren Lösungsmittel, die die Konzentrate feuergefährlich machen können und den chemischen Sauerstoffbedarf der Abwässer, die bei der Anwendung der Konzentrate entstehen, erhöhen, wodurch deren Entsorgung erschwert wird.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

1. Vorprodukt für Beispiele 1 und 4

In einen Kolben von 1 dm^3 Inhalt, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Kontakt-Thermometer ausgerüstet ist und in seinem Unterteil von einer elektrisch heizbaren Hülle umgeben ist, die von dem Kontakt-Thermometer gesteuert wird, werden bei Raumtemperatur nacheinander unter Rühren gegeben: 145,3 g (0,6 mol) N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin, 249,3 g (6,07 mol) Acetonitril und 104,0 g (0,63 mol) 1-Bromhexan. Unter Fortsetzung des Rührens wird das Gemisch auf eine Temperatur von 85 °C erwärmt und während 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, eine Probe entnommen und in dieser der Rest-Amin-Gehalt bestimmt. Aufgrund dieser Bestimmung liegt der Amin-Umsatz bei 99 %. Nun wird der Kolbeninhalt in einen Rotationsverdampfer gegeben und während 4 Stunden bei 320 Umdrehungen pro Minute im Wasserbad bei einer von 50 auf 80 °C steigenden Temperatur und einem von 9,6 auf 1,8 kPa fallenden Druck die flüchtigen Bestandteile, im wesentlichen Acetonitril, abdestilliert. Das so erhaltene N-Tetradecyl-N-hexyl-N,N-dimethylammoniumbromid (1) wird anschließend bei Raumtemperatur unter einem von einer Öl-Vakuum-Pumpe erzeugten Druck von 40 Pa getrocknet und für die nachfolgend beschriebenen Viskositätsbestimmungen verwendet. Das Produkt wird analysiert, wobei folgende Werte ermittelt werden:

- N-Tetradecyl-N-hexyl-N,N-dimethylammoniumbromid (1)	98,4 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin	0,23 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylammoniumbromid	1,34 Gew.-%

2. Vorprodukt für Beispiele 2 und 5

Es wird eine Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet. In den Kolben werden nacheinander unter Rühren gegeben: 164,8 g (0,6 mol) N-Hexadecyl-N,N-dimethylamin, 268,8 g (6,55 mol) Acetonitril und 104,0 g (0,63 mol) 1-Bromhexan. Das Gemisch wird unter Rühren während 4 Stunden auf 85 °C erwärmt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer Probe der Rest-Amin-Gehalt bestimmt und daraus ein Amin-Umsatz von 99,1 % ermittelt. Die Aufarbeitung vermittels Rotationsverdampfer und anschließende Behandlung im Ölpumpen-Vakuum erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das so erhaltene N-Hexadecyl-N-hexyl-N,N-dimethylammoniumbromid (2) wird für die nachfolgend beschriebenen Viskositätsmessungen verwendet. Folgende Gehalte werden analytisch ermittelt:

- N-Hexadecyl-N-hexyl-N,N-dimethylammoniumbromid (2)	98,0 Gew.-%
- N-Hexadecyl-N,N-dimethylamin	0,5 Gew.-%
- N-Hexadecyl-N,N-dimethylammoniumbromid	1,5 Gew.-%

3. Vorprodukt für Vergleichsversuche A und C sowie Beispiele 3 und 6

Es wird verfahren, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch werden in den Kolben nacheinander unter Rühren gegeben: 157,4 g (0,65 mol) N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin, 240,0 g (5,85 mol) Acetonitril und 82,6 g (0,683 mol) Allylbromid. Der Kolbeninhalt erwärmt sich ohne Heizung von außen innerhalb von 20 Minuten auf 61 °C. Nun wird vermittels der Außenheizung weiter auf 70 °C erwärmt und während 1 Stunde unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer Probe des Kolbeninhaltes anhand einer Rest-Amin-Bestimmung ein Amin-Umsatz von 99,7 % ermittelt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das so erhaltene N-Tetradecyl-N-allyl-N,N-dimethylammoniumbromid (3) wird für die nachfolgend beschriebenen Viskositätsbestimmungen verwen-

det. Folgende Gehalte werden analytisch ermittelt:

- N-Tetradecyl-N-allyl-N,N-dimethylammoniumbromid (3)	98,4 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin	0,05 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylammoniumbromid	1,5 Gew.-%

4. Vorprodukt für Vergleichsversuche B und D sowie Beispiele 3 und 6

Es wird verfahren, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch werden in den Kolben nacheinander unter Rühren gegeben: 145,3 g (0,60 mol) N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin, 267,0 g (6,5 mol) Acetonitril und 121,7 g (0,63 mol) 1-Bromoctan. Das Gemisch wird unter Rühren auf 80 °C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer Probe des Kolbeninhaltes anhand einer Rest-Amin-Bestimmung ein Amin-Umsatz von 98 % ermittelt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das so erhaltene N-Tetradecyl-N-octyl-N,N-dimethylammoniumbromid (4) wird für die nachfolgend beschriebenen Viskositätsbestimmungen verwendet. Folgende Gehalte werden analytisch ermittelt:

- N-Tetradecyl-N-octyl-N,N-dimethylammoniumbromid (4)	98,0 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylamin	0,5 Gew.-%
- N-Tetradecyl-N,N-dimethylammoniumbromid	1,1 Gew.-%

Zur Viskositätsmessung werden aus den Ammoniumverbindungen, deren Herstellung in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurde, erfindungsgemäße (bezeichnet als "Beispiel" mit Nummer) und nicht erfindungsgemäße (bezeichnet als "Vergleichsversuch" mit großem Buchstaben) Mischungen mit Wasser in den in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführten Mengenverhältnissen unter Rühren bei 80 °C hergestellt, auf Meßtemperatur abgekühlt und an den Mischungen, die bis zu 70 Gew.-% Ammoniumverbindungen und minimal 30 Gew.-% Wasser (W) enthalten, die Viskosität (V) bei der angegebenen Temperatur (T) und Scherrate (D) mit dem Rotationsviskosimeter Rheolab MC 10 der Firma "Physica", W-7000 Stuttgart 80, Deutschland, mit dem Meßkörper Z 1 (DIN) gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Beispiel/Vergleichsversuch	Konzentratzusammensetzung Verbindung/Menge [g]			W [Gew.-%]	Viskositätsmessung		
					T [°C]	D [1/s]	V [mPa • s]
1 a	(1)/10	---	H_2O/10	50	35	100	35
b	(1)/14	---	H_2O/6	30	35	100	77
2 a	(2)/10	---	H_2O/10	50	35	100	59
b	(2)/13	---	H_2O/7	35	35	100	95
A a	(3)/10	---	H_2O/10	50	35	100	>5000
B a	(4)/8	---	H_2O/12	60	35	100	35
b	(4)/12	---	H_2O/8	40	35	100	49
3 a	(3)/5	(4)/5	H_2O/10	50	35	100	100
b	(3)/4	(4)/4	H_2O/12	60	35	100	168

Die Herstellung der Verbindungen (1) bis (4) sind vorstehend beschrieben, ebenso die Bedeutung von T, D, V und W (= Gew.-% Wasser im Konzentrat).

Im Beispiel 3 wird eine erfindungsgemäße Mischung der beiden Verbindungen (3) und (4) mit Wasser eingesetzt. Die Mischungen der einzelnen Verbindungen (3) oder (4) mit Wasser sind nicht erfindungsgemäß und folglich als Vergleichsversuch bezeichnet.

Ab etwa 70 Gew.-% und mehr Ammoniumverbindungen entsprechend 30 Gew.-% und weniger Wasser ist die Viskositätsmessung, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, schwierig, da die Mischungen in

offenen Systemen zu mehr oder weniger starker Hautbildung an der Oberfläche neigen, wodurch keine reproduzierbaren Viskositätsmeßwerte erhalten werden können. Hier wurde zum Vergleich folgendes Verfahren angewendet: Mit den zu untersuchenden Mischungen werden zylindrische Glasbehälter, deren Durchmesser der Grundfläche 5 cm und deren Höhe 10 cm betragen zu 1/4 ihres Inhaltes gefüllt, dicht verschlossen und während 1 Stunde auf die Untersuchungstemperatur gebracht. Dann werden die Behälter geschüttelt und das viskose Verhalten ihres Inhaltes visuell beurteilt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 2 aufgeführt:

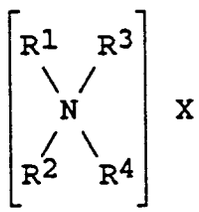
Tabelle 2

Beispiel/Vergleichsversuch	Konzentratzusammensetzung Verbindung/Menge [g]			W [Gew.-%]	T [°C]	Viskositätsbeurteilung
4 a	(1)/37,5	---	H_2O/12,5	25	30	dünnflüssig
b	(1)/40	---	H_2O/10	20	50	dünnflüssig
5 a	(2)/37,5	---	H_2O/12,5	25	60	dünnflüssig
b	(2)/40	---	H_2O/10	20	65	dünnflüssig
C	(3)/35	---	H_2O/15	30	70	Mischung von dünnflüssigen und festen, gelartigen Bestandteilen, nicht homogenisierbar
D	(4)/35	---	H_2O/15	30	70	gelartig, nicht gießbar
6 a	(3)/17,5	(4)/17,5	H_2O/15	30	70	dünnflüssig
b	(3)/20	(4)/20	H_2O/10	20	70	zähflüssig, jedoch gießbar

Patentansprüche

1. Wasserhaltiges Konzentrat von einer oder mehreren alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

a) 40 bis 85 Gew.-% von einer Ammoniumverbindung der Formel



(I)

worin bedeuten

R^1 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,

R^2 einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 4, 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, (3) mit 6 oder 7 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome hat, oder (4) mit 7 oder 8 C-Atomen, wenn R^1 18 C-Atome hat,

R^3 und R^4, gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und

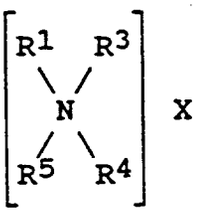
X ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

oder von einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen, und

b) 15 bis 60 Gew.-% Wasser, Gewichtsprozente bezogen auf das gesamte Gemisch.

2. Wasserhaltiges Konzentrat von mehreren alkyl- oder alkenylsubstituierten Ammoniumverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

a) 40 bis 85 Gew.-% von einem Gemisch von einer ersten Ammoniumverbindung der Formel

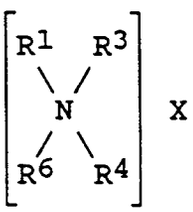


(II)

worin bedeuten

R^1	einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,
R^5	einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 3 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 3 oder 4 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, (3) mit 4 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome hat, oder (4) mit 5 oder 6 C-Atomen, wenn R^1 18 C-Atome hat,
R^3 und R^4,	gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und
X	ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

und einer zweiten Ammoniumverbindung der Formel



(III)

worin bedeuten

R^1	einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest mit 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen,
R^6	einen geradkettigen Alkylrest oder einen geradkettigen Alkenylrest (1) mit 7 oder 8 C-Atomen, wenn R^1 12 C-Atome hat, (2) mit 8, 9 oder 10 C-Atomen, wenn R^1 14 C-Atome hat, oder (3) mit 9, 10, oder 11 C-Atomen, wenn R^1 16 C-Atome oder 18 C-Atome hat,
R^3 und R^4,	gleich oder verschieden, das Wasserstoffatom oder den Methylrest und
X	ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Phenylsulfonat- oder Methylphenylsulfonat-Anion,

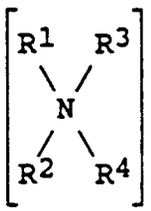
wobei die beiden Ammoniumverbindungen (II) und (III) in einem solchen Verhältnis gemischt worden sind, daß der Mittelwert der Anzahl der C-Atome von R^5 und R^6 im Gemisch einen Wert von n/2 - p hat, wobei n die Anzahl der C-Atome in R^1 ist und p 1 bis 2 ist, und

b) 15 bis 60 Gew.-% Wasser, Gewichtsprozente bezogen auf das gesamte Gemisch.

Claims

1. A water-containing concentrate of at least one alkyl- or alkenyl-substituted ammonium compound, consisting essentially of

a) 40 to 85% by weight of an ammonium compound of the formula



(I)

in which

R^1 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical having 12, 14, 16, or 18 carbon atoms,

R^2 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical (1) having 4, 5, or 6 carbon atoms in case that R^1 has 12 carbon atoms, (2) having 5 or 6 carbon atoms in case that R^1 has 14 carbon atoms, (3) having 6 or 7 carbon atoms in case that R^1 has 16 carbon atoms, or (4) having 7 or 8 carbon atoms in case that R^1 has 18 carbon atoms,

R^3 and R^4, which are identical or different, are a hydrogen atom or a methyl radical, and

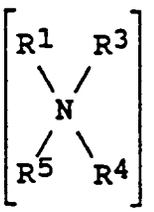
X is a chloride, bromide, methylsulfate, phenylsulfonate, or methylphenylsulfonate anion,

or of a mixture of such ammonium compounds, and

b) 15 to 60% by weight of water, percentages by weight being relative to the total mixture.

2. A water-containing concentrate of more alkyl- or alkenyl-substituted ammonium compounds, consisting essentially of

a) 40 to 85% by weight of a mixture consisting of a first ammonium compound of the formula



(II)

in which

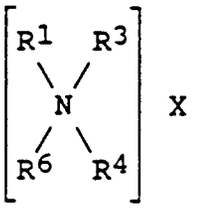
R^1 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical having 12, 14, 16, or 18 carbon atoms,

R^5 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical (1) having 3 carbon atoms in case that R^1 has 12 carbon atoms, (2) having 3 or 4 carbon atoms in case that R^1 has 14 carbon atoms, (3) having 4 carbon atoms in case that R^1 has 16 carbon atoms, or (4) having 5 or 6 carbon atoms in case that R^1 has 18 carbon atoms,

R^3 and R^4, which are identical or different, are a hydrogen atom or a methyl radical, and

X is a chloride, bromide, methylsulfate, phenylsulfonate, or methylphenylsulfonate anion,

and of a second ammonium compound of the formula



(III)

in which

R^1 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical having 12, 14, 16, or 18 carbon atoms,

R^6 is a straight-chain alkyl radical or a straight-chain alkenyl radical (1) having 7 or 8 carbon atoms in case that R^1 has 12 carbon atoms, (2) having 8, 9, or 10 carbon atoms in case that R^1 has 14 carbon atoms, or (3) having 9, 10, or 11 carbon atoms in case that R^1 has 16 carbon atoms or 18 carbon atoms,

R^3 and R^4, which are identical or different, are a hydrogen atom or a methyl radical, and

x is a chloride, bromide, methylsulfate, phenylsulfonate, or methylphenylsulfonate anion,

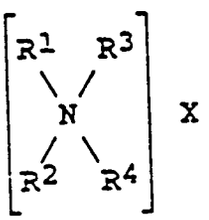
the two ammonium compounds (II) and (III) having been mixed in such a ratio that the average of the numbers of the carbon atoms of R^5 and R^6 in the mixture has a value of n/2 - p, wherein n is the number of the carbon atoms of R^1 and p is 1 to 2, and

b) 15 to 60% by weight of water, the percentages by weight being relative to the total mixture.

Revendications

1. Concentré aqueux d'un ou plusieurs composés ammonium à substitution alkyle ou alcényle, le concentré constitué essentiellement

a) de 40 à 85 % en poids d'un composé ammonium de formule



(I)

où

R^1 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite ayant 12, 14, 16 ou 18 atomes de C,

R^2 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite (1) avec 4, 5 ou 6 atomes de C, si R^1 a 12 atomes de C, (2) avec 5 ou 6 atomes de C, si R^1 a 14 atomes de C, (3) avec 6 ou 7 atomes de C, si R^1 a 16 atomes de C, ou (4) avec 7 ou 8 atomes de C, si R^1 a 18 atomes de C,

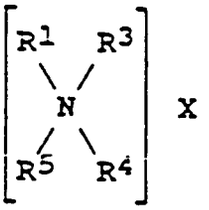
R^3 et R^4, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle, et

X représente un anion chlorure, bromure, méthylsulfate, phénylsulfonate ou méthylphénylsulfonate, ou un mélange de ces composés ammonium et

b) de 15 à 60 % en poids d'eau, les % en poids étant rapportés au mélange total.

2. Concentré aqueux de plusieurs composés ammonium à substitution alkyle ou alcényle, constitué essentiellement

a) de 40 à 85 % en poids d'un mélange d'un premier composé ammonium de formule



(II)

où

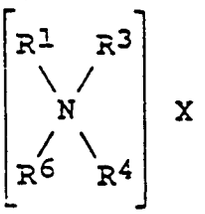
R^1 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite ayant 12, 14, 16 ou 18 atomes de C,

R^5 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite (1) avec 3 atomes de C, si R^1 a 12 atomes de C, (2) avec 3 ou 4 atomes de C, si R^1 a 14 atomes de C, (3) avec 4 atomes de C, si R^1 a 16 atomes de C, ou (4) avec 5 ou 6 atomes de C, si R^1 a 18 atomes de C,

R^3 et R^4, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle et,

X représente un anion chlorure, bromure, méthylsulfate, phénylsulfonate ou méthylphénylsulfonate,

et un deuxième composé ammonium de formule



(III)

où

R^1 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite avec 12, 14, 16 ou 18 atomes de C,

R^6 représente un radical alkyle à chaîne droite ou un radical alcényle à chaîne droite (1) avec 7 ou 8 atomes de C, si R^1 a 12 atomes de C, (2) avec 8, 9 ou 10 atomes de C, si R^1 a 14 atomes de C, ou (3) avec 9, 10, ou 11 atomes de C, si R^1 a 16 atomes de C ou 18 atomes de C,

R^3 et R^4, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle et

X représente un anion chlorure, bromure, méthylsulfate, phénylsulfonate ou méthylphénylsulfonate,

les deux composés ammonium (II) et (III) étant mélangés dans un rapport tel que la valeur moyenne du nombre d'atomes de C de R^5 et R^6 dans le mélange a une valeur de n/2-p, où n représente le nombre d'atomes de C dans R^1 et p est de 1 à 2, et,

b) de 15 à 60 % en poids d'eau, les % en poids étant rapportés au mélange total.