

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 539 790 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92117428.0**

51 Int. Cl.⁵: **C07C 309/17, D06M 13/342**

22 Anmeldetag: **13.10.92**

30 Priorität: **30.10.91 DE 4135746**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.93 Patentblatt 93/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL PT

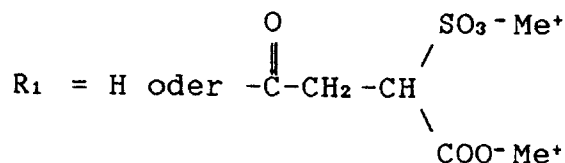
71 Anmelder: **REWO Chemische Werke GmbH
Industriegebiet West
W-6497 Steinau an der Strasse(DE)**

72 Erfinder: **Deac, Yvonne, Dipl.-Ing.
Weinbergstrasse 55
W-6466 Gründau-Lieblos(DE)
Erfinder: Hohn, Elke, Dipl.-Laborchem.
Struthrain 20
W6490 Schlüchtern(DE)
Erfinder: Salomon, Thomas
Kalkofenstrasse 5
W-6463 Bad
Soden-Salmünster-Wahlert(DE)
Erfinder: Schmidt, Bernd
Brückentor 24
W-6497 Steinau an der Strasse(DE)**

54 **Alkylbetainsulfosuccinate und ihre Verwendung zur Herstellung von textilen Präparationen.**

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylbetainsulfosuccinaten in Filament- und Spinnpräparationen als stark adhäsive, antistatische, avivierende und fadenschließende Komponenten mit ausgesprochen positiven Einwirkungen auf die Laufeigenschaften des behandelten Materials, insbesondere geeignet für nach dem Schmelzspinnverfahren hergestellte Synthefäden wie Polyamid und Polyester.

EP 0 539 790 A1



5

A = $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und

Me⁺ = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, vorzugsweise Na,

10 X⁻ ein Anion, vorzugsweise der Chlorid-, Metho- oder Ethosulfatrest sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Alkylbetainsulfosuccinate der allgemeinen Formel, worin n + m = 2 - 5 sein können und R, R¹, A und X⁻ die obengenannte Bedeutung haben und Me⁺ = Na⁺ ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Alkylbetainsulfosuccinate der allgemeinen Formel, worin R ein Alkyl- oder Alkylenrest mit 12 C-Atomen ist und R¹, A, n, m, n + m, Me⁺ die obengenannte
15 Bedeutung haben und X⁻ der Methosulfatrest ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Alkylbetainsulfosuccinate als Faden-
schlußmittel und Antistatika in Filamentpräparationen für Polyester und Polyamid, Spinn-Verstreckpräpa-
rationen für PES-Stapelfasern (B- und W-Typen) und in Spinnpräparationen für PA 6/6.6 Stapelfasern.

Die beschriebenen Produkte stellen ca. 50 %ige wässrige farblose bis leicht gelbliche, niedrigviskose
20 Flüssigkeiten dar, die mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden verträglich
sind und im pH-Bereich von 6,5 bis 8,0 hydrolysestabil und hitzebeständig sind (Thermostabilität bei 220
°C nach 1 Stunde: ca. 92 % (berechnet auf Feststoffgehalt); die Rückstände sind viskose gelbe Flüssig-
keiten, die leicht abwaschbar sind). Die flüchtigen Anteile (Bestimmung in Anlehnung an DGF-Methode
C-IV9/Rauchpunktbestimmung) liegen bei den erfindungsgemäßen Verbindungen beim Erhitzen auf 205
25 °C bei ca. 1,5 Gew.-%, berechnet auf Feststoffgehalt.

Die Produkte sind wasser- und öllöslich. Sie besitzen ein mittleres Schaumvermögen und erniedrigen
die Oberflächenspannung des Wassers auf ca. 37 - 40 mN/m.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen können alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte
Fettamine wie insbesondere die nach bekannten Verfahren aus den natürlichen Fettsäuren durch Nitrilie-
30 rung und Hydrierung herstellbaren Amine verwendet werden. Diese Amine sind handelsübliche Mischungen
mit einem Kettenlängenbereich zwischen 8 - 24, insbesondere zwischen 12 - 18 C-Atomen. Mögliche
Amine sind Cocosamin, Stearylamin, Laurylamin, Talgamin.

Der Alkoxylierungsgrad kann gemäß den Anforderungen des jeweiligen Einsatzgebietes eingestellt
werden und liegt insgesamt bei 2 - 20, vorzugsweise jedoch bei ca. 2 - 5, Alkylendioxeinheiten pro Mol
35 Amin.

Diese Alkanoletheramine werden mit einem Alkylierungsmittel, vorzugsweise Dimethylsulfat oder Me-
thylchlorid, bei 40 - 80 °C Lösungsmittelfrei quaterniert.

An diese quaternären Alkanoletheramine wird nach an sich bekannten Verfahren mit Maleinsäurean-
hydrid im Molverhältnis von ca. 1 : 1 bis ca. 1 : 2 addiert, welche dann anschließend bei 40 - 80 °C mit
40 wässrigem Alkali- oder Ammoniumsulfid sulfoniert werden.

Die so hergestellten wässrigen Lösungen können, gegebenenfalls nach Einstellung des gewünschten
pH-Wertes, ohne weitere Maßnahmen mit den auf diesem Gebiet üblichen Zusatzstoffen versetzt und
eingesetzt werden. Übliche Zusatzstoffe sind Gleitmittel wie Mineralöl, Trimethylolpropantriestere von ge-
sättigten Fettsäuren der Kettenlänge C₈ - C₁₀, Penterythritester, Polyglycerinester, Ethylenoxid, Propylen-
45 oxid, Block- und Randomcopolymeren, butyl- oder methylverschlossene Nonylphenol- bzw. Oxo- oder
Fettalkohol-Alkylendioxidether, Emulgatoren wie Cocosfettalkoholpolyglykolether, Nonylphenolpolyglykole-
ther, Ölsäure- oder Stearinsäurepolyglykolester, Rizinusöl-Ethylenoxid-Addukte, Talgaminpolyglykole-
ther, Cocosfettsäuremonoethanolamidpolyglykolether usw.

50

55

Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen

A. Herstellungsbeispiele

5 Beispiel 1

Herstellung des Cocospentaethoxymethylammoniummethosulfats

10 In einem 1 l–Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Kühler und Tropftrichter werden 422 g (1 Mol) Cocosamin mit $n + m = 5$ Mol Ethylenoxid (EO) (z. B. GENAMIN^R C–050 von HOECHST) vorgelegt. Bei 60 – 70 °C werden binnen 1 h 122 g (0,97 Mol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach 1 h stellt sich eine Gesamtaminzahl von 4 mg KOH/g ein.

Beispiel 2

15

Herstellung des Maleinsäuremonoesters aus Beispiel 1

Zu 544 g (1 Mol) Quat aus Beispiel 1 werden bei 70 °C 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Nach 3 h Reaktionszeit stellen sich folgende Analysenzahlen ein:

20

Säurezahl (SZ) in Aceton	93,5 mgKOH/g
SZ in n–Propanol	91,5 mgKOH/g

25

Beispiel 3

Herstellung des Monosulfosuccinats aus Beispiel 2

30 In einem 2 l–Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Kühler und Tropftrichter werden 126 g (1 Mol) Natriumsulfit und 768 g H₂O bei 70 °C vorgelegt. 642 g (1 Mol) Reaktionsprodukt aus Beispiel 2 werden binnen 1/2 Stunde zugetropft. Es wird gerührt, bis der SO₂–Gehalt der jodometrischen Bestimmung <0,01 % ist. Es entsteht eine klare Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew. – %.

35 Beispiel 4

Herstellung des Di–Maleinsäuremonoesters aus Beispiel 1

40 Zu 544 g (1 Mol) Quat aus Beispiel 1 werden bei 70 °C 196 g (2 Mol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die nach 3 h Reaktionszeit erhaltene klare Flüssigkeit weist folgende Analysenzahlen auf:

SZ in Aceton	190,0 mgKOH/g
SZ in n–Propanol	180,0 mgKOH/g

45

Beispiel 5

Herstellung des Di–Sulfosuccinats

50

In eine Lösung von 252 g (2 Mol) Natriumsulfit in 992 g H₂O werden bei 70 °C 740 g (1 Mol) Reaktionsprodukt aus Beispiel 4 gegeben. Es wird wie in Beispiel 3 weiterverfahren.

Bestimmung der Analysenwerte

55 Gesamtaminzahl (GAZ)

Die Gesamtaminzahl gibt die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid an, die der Gesamtaminbasizität von 1 g der Aminverbindung equivalent sind (mg KOH/g).

EP 0 539 790 A1

Die Werte werden bestimmt nach American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) Official Method Tf 2a – 64.

Säurezahl (SZ)

5

Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes oder von technischen Fettsäuren an freien Säuren und gibt die Milligramm Kaliumhydroxid an, die notwendig sind, um 1 Gramm Substanz zu neutralisieren.

Die Werte werden bestimmt nach der DGF – Einheitsmethode C – V4.

10

B. Anwendungsbeispiele

Die folgenden Formulierungsbeispiele sollen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Filament – und Stapelfaserpräparationen veranschaulichen:

15

Beispiel 1

28,0 Gew. – Teile	Blockcopolymerisat von Propylenoxid und Ethylenoxid (Molekulargewicht ca. 2500, Gehalt an Ethylenoxid ca. 10 %), ca. 100 %ig,
20 21,0 Gew. – Teile	Butanol – Random EO – PO – Polyether (mittleres Molekulargewicht ca. 1000), ca. 100 %ig,
14,0 Gew. – Teile	erfindungsgemäße Verbindung gemäß Beispiel A.3,
7,0 Gew. – Teile	methylverschlossenen Cocosfettalkoholpolyglykoether, Ethoxylierungsgrad ca. 6,5 (gewaschen), ca. 95 %ig,
25 30,0 Gew. – Teile	entmineralisiertes Wasser.

Beispiel 2

42,5 Gew. – Teile	methylverschlossener Isotridecylalkoholpolyalkylenglykoether (REP – Typ), Ethoxylierungsgrad n = 5,7, Propoxylierungsgrad m = 2,2
30 17,0 Gew. – Teile	erfindungsgemäße Verbindung gemäß Beispiel A.3
25,5 Gew. – Teile	Isotridecylalkoholpolyalkylenglykoether (REP – Typ), Ethoxylierungsgrad n = 9, Propoxylierungsgrad m = 12
15,0 Gew. – Teile	entmineralisiertes Wasser.

35

Beispiel 3

15,5 Gew. – Teile	erfindungsgemäße Verbindung gemäß Beispiel A.3
29,0 Gew. – Teile	Paraffinöl Typ DAB 9/PIONIER 5990 (Hansen & Rosenthal)
40 10,0 Gew. – Teile	Trimethylolpropantriestere von linearen gesättigten Fettsäuren der Kettenlänge C ₈ – C ₁₀
14,5 Gew. – Teile	ethoxylierter Cocosglyceridester Ethoxylierungsgrad n = 7, ca. 100 %ig
11,0 Gew. – Teile	Ölsäurepolyglykoester, Ethoxylierungsgrad n = 7 (gewaschen), ca. 100 %ig
45 11,0 Gew. – Teile	methylverschlossener Cocosfettalkoholpolyglykoether, Ethoxylierungsgrad ca. 6,5 (gewaschen), ca. 95 %ig
7,0 Gew. – Teile	Fettalkohol (C12/C14) = 70/30 Polyglykoether, Ethoxylierungsgrad n = 3 (gewaschen)
2,0 Gew. – Teile	entmineralisiertes Wasser.

50

Beispiel 4

17,0 Gew. – Teile	ethoxylierter Cocosglyceridester Ethoxylierungsgrad n = 7, ca. 100 %ig
34,0 Gew. – Teile	erfindungsgemäße Verbindung gemäß Beispiel A.3
55 8,5 Gew. – Teile	Butanol – Random EO – PO – Polyether mittleres Molekulargewicht ca. 1000, Trübungspunkt 2 %ig in destilliertem Wasser ca. 55 °C, 100 %ig
17,0 Gew. – Teile	Cocosfettsäuremono – diglyceridpolyethylenglykoether Ethoxylierungsgrad n = 30

8,5 Gew. - Teile Fettalkohol (C12/C14 = 70/30) Polyglykolether, Ethoxylierungsgrad n = 3
(gewaschen)
15,0 Gew. - Teile entmineralisiertes Wasser.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Anwendungstechnische Eigenschaften				
	Beispiel B.1	Beispiel B.2	Beispiel B.3	Beispiel B.4
Aussehen bei 20 °C	<-	klare, wasserhelle Flüssigkeit		->
Aussehen bei 40 °C	<-	klare, wasserhelle Flüssigkeit		->
Viskosität nach Ubbelohde mm ² /sec, bei				
20 °C	315	111	159	339
30 °C	151	62	92	157
40 °C	84	39	58	87
50 °C	52	23	40	55
60 °C	37	17	29	40
Feststoffgehalt Gew.-%	63	76,3	88,8	67,2
flüchtige Anteile Gew.-% (geschl.System)	0,3	5,5	8,1	2,1
flüchtige Anteile Gew.-% (offenes System)	0,7	7,5	9,5	3,0
Rauchentwicklung T1 (°C)	ca. 155	ca. 145	ca. 140	ca. 150
T2 (°C)	ca. 175	ca. 170	ca. 165	ca. 170

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

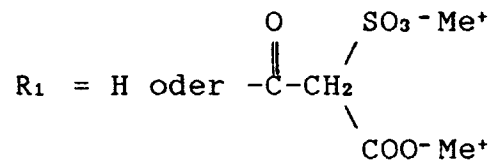
	Beispiel B.1	Beispiel B.2	Beispiel B.3	Beispiel B.4
Thermostabilität: Gew.-% Rückstand	79,3	81,6	99,5	91,7
Farbe	3	3	2	3
Konsistenz	<- klare, homogene, fließfähige Flüssigkeit ->			
Löslichkeit des Rückstands in kaltem Wasser	<- gut löslich ->			
Schaumvermögen, mm (gleich/nach 5 min)	60/20	15/5	50/35	90/80
Korrosionsverhalten (gegen Blindwert entmineralisiertes Wasser)	1/0	0/0	0/0	1/0
Verdünnbarkeit (Anspringen der Emulsion/Lösung bei Raumtemperatur)	<- sehr gut, ohne Verdickungseffekte ->			

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Beispiel B.1	Beispiel B.2	Beispiel B.3	Beispiel B.4
<p>klare, wasser- helle Lösung</p>	<p>klare, wasser- helle Lösung</p>	<p>milchige Emulsion</p>	<p>klare, wasser- helle Lösung</p>
<p>Aussehen der 1 %igen Verdünnung in ent- mineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur und 40 °C</p>	<p>Stabilität der 1 %igen Verdünnung in entmine- ralisiertem Wasser: bei Raumtemperatur bei 40 °C</p>	<p>pH-Wert der 1 %igen Verdünnung in entmine- ralisiertem Wasser</p>	<p>Aussehen der 10 %igen Verdünnung in entmine- ralisiertem Wasser bei Raumtemperatur und 40 °C</p>
<p>Stabilität der 10 %igen Verdünnung in entmineralisiertem Wasser: bei Raumtemperatur bei 40 °C</p>	<p><- sehr gut -> <- sehr gut -></p>	<p>6,3</p>	<p>6,4</p>
<p>Aussehen der 10 %igen Verdünnung in entmine- ralisiertem Wasser bei Raumtemperatur und 40 °C</p>	<p>klare, wasser- helle Lösung</p>	<p>milchige Emulsion</p>	<p>klare, wasser- helle Lösung</p>
<p>Stabilität der 10 %igen Verdünnung in entmineralisiertem Wasser: bei Raumtemperatur bei 40 °C</p>	<p><- sehr gut -> <- sehr gut -></p>	<p>6,5</p>	<p>6,9</p>

1. Viskosität nach Ubbelohde wurde gemäß DIN 51562 bestimmt.
2. Der Feststoffgehalt wurde als Differenz FS = 100 - % Wassergehalt bestimmt. Der Wassergehalt wurde nach Karl Fischer gemäß DIN 51777 ermittelt.
3. Die flüchtigen Anteile in geschlossenem System wurden bei 130 °C und 90 min bestimmt (Einwaage: 2 g).

$$\% \text{ flüchtige Anteile} = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 - \% \text{ Wassergehalt.}$$



5

A = -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)- und
 Me⁺ = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, vorzugsweise Na,
 X⁻ ein Anion
 sein kann.

10

2. Alkylbetainsulfosuccinate der allgemeinen Formel, worin n + m = 2 - 5 sein können und R, R¹, A und X⁻ die obengenannte Bedeutung haben und Me⁺ = Na⁺ ist.

15

3. Alkylbetainsulfosuccinate der allgemeinen Formel, worin R ein Alkyl- oder Alkylenrest mit 12 C-Atomen ist und R¹, A, n, m, n + m, Me⁺ die obengenannte Bedeutung haben und X⁻ der Methosulfatrest ist.

20

4. Verwendung der Alkylbetainsulfosuccinate gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Fadenschlußmittel und Antistatika in Filamentpräparationen für Polyester und Polyamid, Spinn-Verstreckpräparationen für Polyester-Stapelfasern (B- und W-Typen), Spinnpräparationen für Polyamid 6/6.6 Stapelfasern.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, A	DD-A-260 405 (VEB CHEMIEFASERWERK "FRIEDRICH ENGELS") * das ganze Dokument * ---	1-4	C07C309/17 D06M13/342
A	FR-A-2 095 943 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) * Seite 19; Anspruch 1 * * Seite 7 - Seite 8; Beispiel 1 * * Seite 5, Zeile 15 - Zeile 29 * * Seite 6, Zeile 31 - Seite 7, Spalte 5 * ---	1-4	
A	US-A-2 652 348 (J.J. CARNES ET AL.) * Spalte 19 - Spalte 20; Anspruch 1 * * Spalte 13; Beispiel 13 * * Spalte 8, Zeile 13 - Zeile 38 * ---	1-4	
A	US-A-4 094 796 (E.C.A. SCHWARZ) * Spalte 3; Beispiel 1 * * Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 61 * ---	1-4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 26, 29. Dezember 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 207514e, K. SUYAMA ET AL. 'Antistatic synthetic yarns.' Seite 73 ;Spalte 1 ; * Zusammenfassung * & JP-A-75 079 490 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 27. Juni 1975 -----	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C07C D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25 JANUAR 1993	FINK D.G.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche 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	