



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 295 385 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.03.91 Patentblatt 91/11

(51) Int. Cl.⁵ : **C07C 213/06, C11D 1/62**

(21) Anmeldenummer : **88106112.1**

(22) Anmeldetag : **16.04.88**

(54) Verfahren zur Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern und deren Verwendung.

(30) Priorität : **19.06.87 DE 3720332**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.12.88 Patentblatt 88/51

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(56) Entgegenhaltungen :
DD-B- 159 263
DE-A- 3 137 043

(56) Entgegenhaltungen :
DE-C- 2 525 610
US-A- 2 173 058
US-A- 2 228 985
US-A- 3 915 867

(73) Patentinhaber : **HÜLS**
AKTIENGESELLSCHAFT
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1 (DE)

(72) Erfinder : **Ruback, Wulf, Dr.**
Spiekeroogstrasse 30
W-4350 Recklinghausen (DE)
Erfinder : **Schut, Jan, Dr.**
Cramerstraat 2
NL-7491 DM Delden (NL)

EP 0 295 385 B1

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).

Beschreibung

Die Herstellung von Fettsäureestern, wie auch Trialkanolaminfettsäureestern, ist wohlbekannt. Als Veresterungskatalysatoren werden i.a. Alkalihydroxide, Mineralsäuren, Lewissäuren etc. eingesetzt.

Als Wäscheweichspülkomponenten werden die quaternierten Trialkanolamindifettsäureester eingesetzt. Bei der Reaktion von ca. zwei Äquivalenten Fettsäure mit Trialkanolamin erhält man neben diesem Trialkanolamindifettsäureester als Hauptkomponente aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes auch Anteile der entsprechenden Mono- und Triester. Dieses thermodynamische Gemisch ist im weiteren unter der Bezeichnung Trialkanolamindifettsäureester zu verstehen.

Führt man die Veresterung der Trialkanolamine mit ca. zwei Äquivalenten Fettsäure in Gegenwart der oben genannten bekannten Veresterungskatalysatoren durch, so zeigen die nach der üblichen Quarternisierung, z.B. mit Dimethylsulfat, erhaltenen quaternären Ammoniumverbindungen, wie z.B. N-Methyl-triethanolammonium-ditalgfettsäureester-methylsulfat, Eigenschaften, die bei einem Rohstoff für Wäscheweichspülmittel unerwünscht sind. Die mit Wasser und niederen Alkoholen, wie Isopropylalkohol, auf einen Gehalt von 85 bis 90 Gewichtsprozent eingestellten Produkte sind nicht fließfähig, also zu fest, und außerdem neigen sie zu starker Kristallbildung.

In der US-A-3 915 867 wird die Herstellung von Triethanolaminfettsäurediestern durch Umsetzung von Triethanolamin mit Fettsäuremethylestern beschrieben. Die daraus durch Quarternisierung hergestellten quaternären Ammoniumverbindungen zeigen zwar nach der üblichen Einstellung mit Wasser und Isopropanol auf 85 bis 90 Gewichtsprozent die gewünschte fließfähige Beschaffenheit, jedoch ergeben sich in diesem Falle andere Probleme.

Das 85 gewichtsprozentige Endprodukt besteht aus einer relativ dünnen Schmelze, in der sich Kristallite befinden. Diese setzen sich beim Stehenlassen innerhalb recht kurzer Zeit ab. Dadurch wird die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt, und es können sogar Qualitätsschwankungen bei den daraus hergestellten Wäscheweichspülmitteln auftreten.

Außerdem ist zu bedenken, daß die als Reaktanten eingesetzten Methylester gegenüber den unveresterten Fettsäuren eine veredelte Verarbeitungsstufe darstellen und daß deren Einsatz somit erheblich kostenaufwendiger ist.

Es ergibt sich somit die Aufgabenstellung, eine Methode der Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern zu finden, welche mit vergleichsweise geringem Kostenaufwand betrieben werden kann und zu Produkten führt, die in hochkonzentrierter Einstellung (85 bis 90 Gewichtsprozent) fließfähig sind und nicht zum Absetzen neigen.

Diese Aufgaben wurden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern durch Umsetzen von Trialkanolamin mit 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,8 bis 2,2, insbesondere 1,9 bis 2,1 Äquivalenten Fettsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 5,0, vorzugsweise 0,1 bis 2,0, insbesondere von 0,2 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, eines Fettsäureesters vornimmt.

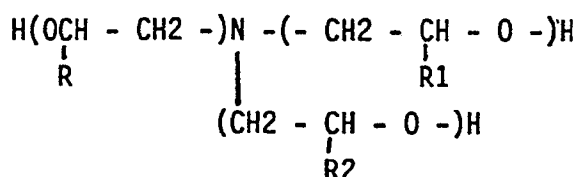
Zweckmäßigerweise enthalten die Fettsäuren der Fettsäureester 4 bis 24, vorzugsweise 8 bis 22, insbesondere 10 bis 20 Kohlenstoffatome.

Die Alkohole der Fettsäureester enthalten zweckmäßigerweise 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome.

Die Alkohole der Fettsäureester sollten 1- bis 6 wertige Alkohole, vorzugsweise 1- bis 3 wertige Alkohole, sein.

Die gemäß dem Verfahren der Erfindung hergestellten Trialkanolaminfettsäurediester sind – nach der üblichen Quarternisierung mit z.B. Dimethylsulfat – als Wäscheweichspülmittel zu verwenden.

Als Trialkanolamine, welche erfindungsgemäß umzusetzen sind, kommen zweckmäßigerweise solche infrage, die der Formel



genügen, in der R, R₁ und R₂ verschieden sein können und Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere mit einem Kohlenstoffatom(en) bedeuten. In besonders bevorzugter Weise bedeuten R, R₁ und R₂ Wasserstoff.

Beispiele für Trialkanolamine sind Triethanolamin, Triisopropanolamin, Triisobutanolamin, Triisopentanolamin, Triisohexanolamin, Diethanolmonoisopropanolamin, Monoethanol-diisopropanolamin, Monoethanol-diisobutanolamin und Analoge.

Die Fettsäuren, welche mit den Trialkanolaminen zur Umsetzung kommen, sind zweckmäßigerweise solche mit 8 bis 24, vorzugsweise 12 bis 22, insbesondere mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen in der linearen oder verzweigten Alkylkette oder der Alkenkette.

Es kommen beispielsweise infrage : Carpysäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure sowie deren verzweigte oder deren ungesättigte Homologe, wie z.B. Ölsäure.

Die bei der Umsetzung der Fettsäuren mit den Trialkanolaminen anwesenden Fettsäureester sind in Mengen von 0,05 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, einzusetzen.

Diese Fettsäureester leiten sich z.B. von Fettsäuren mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 22, insbesondere 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ab.

Es kommen z.B. infrage : Buttersäure, Valeriansäure, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure sowie deren verzweigte Isomere, wie z.B. Isovaleriansäure, oder deren ungesättigte Isomere, wie z.B. Ölsäure.

Geeignete Alkohole, von denen sich die Fettsäureester ableiten können, haben 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Sie können 1- bis 6 wertig, vorzugsweise 1- bis 3 wertig, sein.

Es lassen sich beispielsweise nennen : Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butylenglykol-1,2, Butandiol-1,4, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Glycerin, Butantriol, Pentantriol, Hexantriol, Octantriol, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite, Hexite, wie Sorbit, Mannit, Dulcitol, vorzugsweise Methanol, Ethanol und Glycerin.

Als Fettsäureester lassen sich somit beispielsweise einsetzen : die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexylester der o.a. Fettsäuren mit 4 bis 24 C-Atomen, mit Vorzug die Ester der natürlich vorkommenden Fettsäuregemische, wie Talgfettsäuremethylester, -ethylester, Kokosfettsäuremethylester, -ethylester, Palmölfettsäuremethylester, -ethylester, mit besonderem Vorzug die natürlich vorkommenden Glycerinester der Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische, wie z.B. Tripalmitin, Tristearin, Talgfett, Kokosfett, Palmölfett. Auch der Einsatz von Teilestern mehrwertiger Alkohole ist möglich, also z.B. Glycerinmonostearat, Glycerindistearat, Sorbitmonolaurat, Sorbitdistearat, etc.

Es ist nicht notwendig, daß die bei der Veresterungsreaktion eingesetzten Fettsäureester im Acylteil dieselbe C-Zahl aufweisen wie die für die Veresterung bestimmten Fettsäuren.

Die Druck- und Temperaturbedingungen sind die gleichen, wie sie auch bei Einsatz bekannter Veresterungskatalysatoren angewendet werden, nämlich z.B. 30 bis 300°C, vorzugsweise 170 bis 220°C und 3 bis 3000, vorzugsweise 700 bis 1100 mbar. Es sind auch höhere Temperaturen und Drücke möglich, aber i.a. nicht notwendig.

Die nun folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

40 Beispiel 1

552 g (2 Mol) Talgfettsäure (z.B. EDENOR^(R) Ti der Fa. Henkel) werden aufgeschmolzen vorgelegt, auf 90°C erwärmt und mit 4 g (=0,56% des gesamten Veresterungsgemisches) Talgfettsäuremethylester (z.B. EDENOR ME/Ti der Fa. Henkel) versetzt. Nachdem 15 Minuten gerührt wurde, werden 156 g (1,05 Mol) Triethanolamin hinzugegeben, das Reaktionsgemisch anschließend auf 195°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitergerührt, bis eine Säurezahl von ≤1mg KOH/G erreicht ist. Dies ist nach ca. 3 Stunden der Fall, wobei 36 g Wasser abdestillieren.

Anschließend wird auf 90°C abgekühlt und mit 124,7 g (0,99 Mol) Dimethylsulfat innerhalb 30 Minuten quarterniert. Danach wird das Produkt mit 140,6 g Isopropylalkohol auf einen Feststoffgehalt von 85% eingestellt und mit 20 g (2,5%) 30%iger Wasserstoffperoxidlösung gebleicht.

Man erhält ein fast farbloses fließfähiges Produkt, das sich durch eine gute Verarbeitbarkeit auszeichnet. Um diese helle Farbe zu erreichen, sollte während der gesamten Reaktionsdauer Sauerstoff aus dem Reaktionsgefäß ausgeschlossen sein. Es bietet sich ein Durchleiten von ca. 30 l/h Stickstoff an.

Nach sechsmonatigem Stehen bei Raumtemperatur konnten keine Separationserscheinungen beobachtet werden. Das Produkt war gleichbleibend fließfähig.

Beispiel 2

Man verfährt wie unter Beispiel 1 beschrieben, nur werden anstelle des Talgfettsäuremethylesters 6 g Kokosfett (=Glycerintrikokosfettsäureester) eingesetzt. Das Produkt ist ebenso fließfähig wie das nach Beispiel 1 hergestellte.

Beispiel 3

Man verfährt wie unter Beispiel 1 beschrieben. Anstelle des Talgfettsäuremethylesters werden 5 g Ölsäureethylester eingesetzt. Man erhält ein Produkt, daß in seinen Eigenschaften dem nach Beispiel 1 hergestellten vergleichbar ist.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern durch Umsetzung von Trialkanolamin mit 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Fett säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von 0,05 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, eines Fettsäureesters vornimmt.
2. Verfahren zur Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren der Fettsäureester 4 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten.
3. Verfahren zur Herstellung von Trialkanolamindifettsäureestern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole der Fettsäureester 1- bis 6 wertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind.
4. Verwendung der aus den Trialkanolamindifettsäureestern der Ansprüche 1 bis 3 durch übliche Quarternisierung erhaltenen quarternären Ammoniumverbindungen als Wäscheweichspülmittel.

Claims

1. A process for the preparation of trialkanolamine difatty acid esters by reacting trialkanolamine with 1.5 to 2.5 equivalents of fatty acid, characterized in that the reaction is carried out in the presence of 0.05 to 5.0% by weight, relative to the entire mixture, of a fatty acid ester.
2. A process for the preparation of trialkanolamine difatty acid esters according to claim 1, characterized in that the fatty acids of the fatty acid esters contain 4 to 24 carbon atoms.
3. A process for the preparation of trialkanolamine difatty acid esters according to claim 1 or 2, characterized in that the alcohols of the fatty acid esters are mono- to hexahydric alcohols having 1 to 8 carbon atoms.
4. Use of the quaternary ammonium compounds obtained from the trialkanolamine difatty acid esters of claims 1 to 3 by conventional quaternization as fabric softeners.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de diesters d'acides gras et de trialkanolamines par réaction d'une trialkanolamine sur 1,5 à 2,5 équivalents d'acide gras, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en présence de 0,05 à 5,0% en poids, relativement au mélange total, d'un ester d'acide gras.
2. Procédé pour la préparation de diesters d'acides gras et de trialkanolamines selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les acides gras des esters d'acide gras renferment de 4 à 24 atomes de carbone.
3. Procédé pour la préparation de diesters d'acides gras et de trialkanolamines selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les alcools des esters d'acide gras sont des mono- à hexa-alcools comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
4. L'utilisation, en tant qu'agents de rinçage assouplissants pour le linge, des composés d'ammonium quaternaire obtenus en quaternisant de manière usuelle les diesters d'acide gras et de trialkanolamine des revendications 1 à 3.