



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 69/753
C 07 D 315/00
C 11 D 1/74

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

645 609

⑮① Gesuchsnummer: 7204/80

⑮② Anmeldungsdatum: 25.09.1980

⑮③ Priorität(en): 25.09.1979 US 078634

⑮④ Patent erteilt: 15.10.1984

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.10.1984

⑮⑦ Inhaber:
Johnson & Johnson Baby Products Company,
New Brunswick/NJ (US)

⑮⑦ Erfinder:
Armstrong, David P., Parsippany/NJ (US)
Lukenbach, Elvin R., Somerset/NJ (US)
Verdicchio, Robert J., Succasunna/NJ (US)

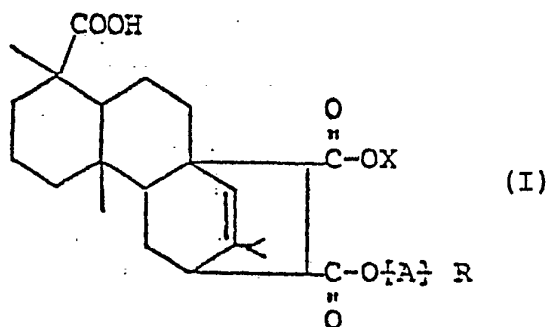
⑮⑦ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑮④ **Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Tenside zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.**

⑮⑦ Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts
weisen die Formel auf

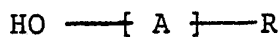
umsetzt.

Die genannten Ester sind wertvolle Tenside, die sich zur Herstellung von haut- und schleimhautverträglichen hochviskosen Wasch- und Reinigungsmitteln, wie Haarshampoos, eignen.



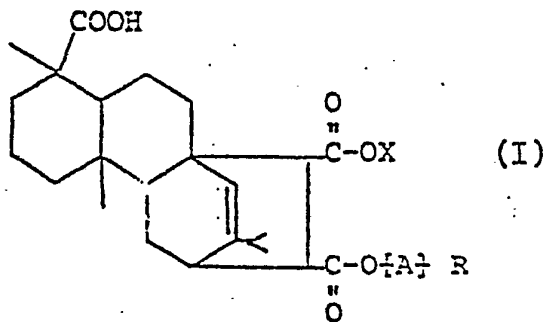
worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind.

Die Verbindung der Formel I werden hergestellt, indem man das Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Diels-Alder-Addukt mit einem Alkohol der Formel

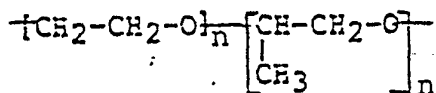


PATENTANSPRÜCHE

1. Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel I



in der R ein Wasserstoffatom, einen C₈₋₂₂-Alkylrest, einen C₈₋₂₂-Hydroxyalkylrest, den Rest eines Sorbitanmonoesters einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus dem genannten Ester gebildet ist, oder einen C₈₋₂₂-Alkylphenoxyrest, X ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallatom und A die Gruppe $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ oder

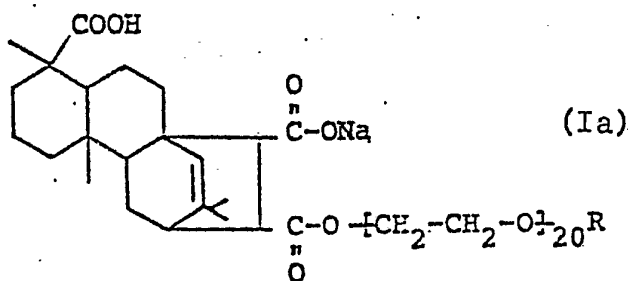


bedeuten und n einen Wert von mindestens 4 hat.

2. Ester nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der A die Gruppe $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ist.

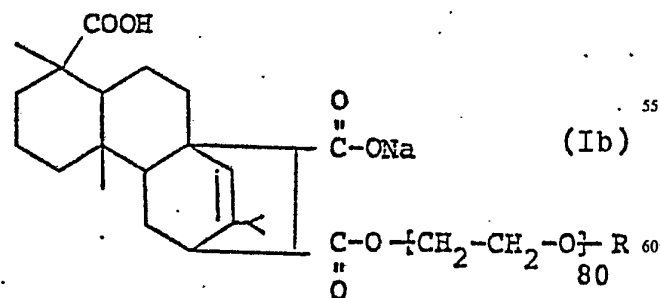
3. Ester nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der n einen Wert von 4 bis 5000 hat.

4. Ester nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel Ia



in der R der Rest von Sorbitanmonococcat ist.

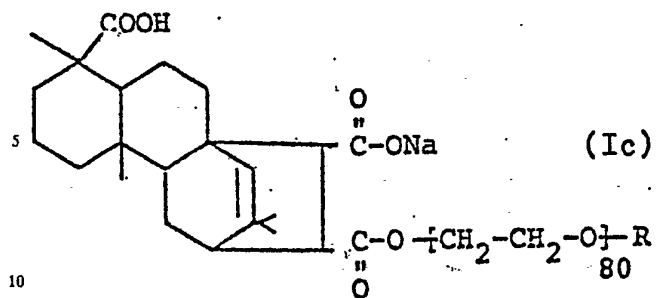
5. Ester nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel Ib



in der R der Rest von Sorbitanmonopalmitat ist.

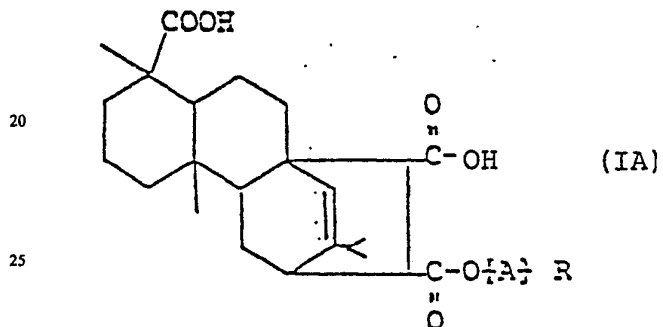
6. Ester nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel Ic

2

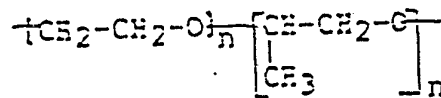


in der R der Rest von Sorbitanmonolaurat ist.

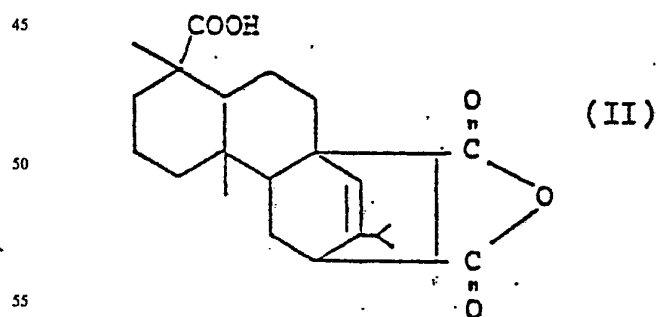
7. Verfahren zur Herstellung eines Esters eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel



in der R ein Wasserstoffatom, einen C₈₋₂₂-Alkylrest, einen C₈₋₂₂-Hydroxyalkylrest, den Rest eines Sorbitanmonoesters einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus dem genannten Ester gebildet ist, oder einen C₈₋₂₂-Alkylphenoxyrest und A die Gruppe $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ oder



bedeuten und n einen Wert von mindestens 4 hat, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Diels-Alder-Addukt der Formel II



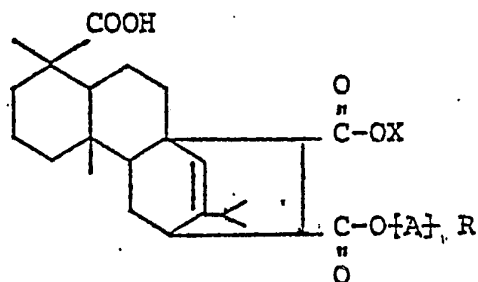
mit einem Alkohol der allgemeinen Formel III



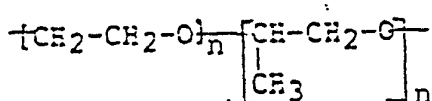
in der R und A die weiter oben angegebene Bedeutung haben, verestert.

8. Verwendung der Ester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Tenside zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die Erfindung betrifft Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel I



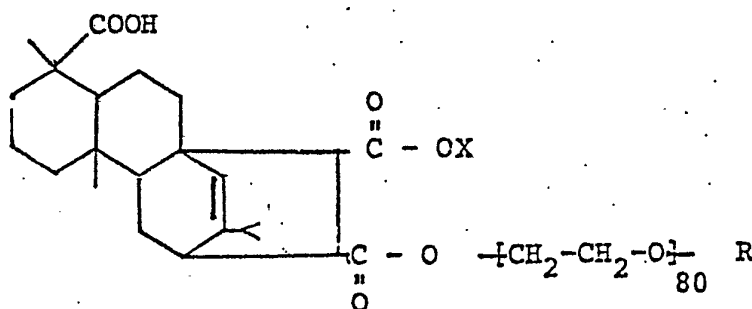
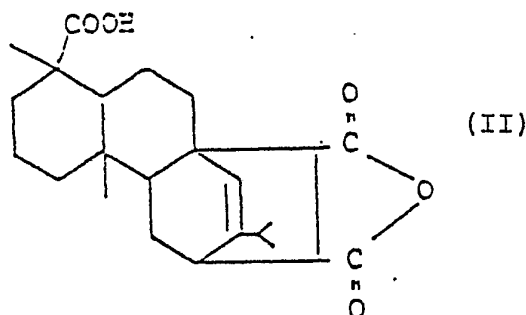
in der R ein Wasserstoffatom, einen C₈₋₂₂-Alkylrest, einen C₈₋₂₂-Hydroxyalkylrest, den Rest eines Sorbitanmonoesters einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus dem genannten Ester gebildet ist, oder einen C₈₋₂₂-Alkylphenoxyrest, X ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallatom und A die Gruppe $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ oder



bedeuten und n einen Wert von mindestens 4 hat.

Vorzugsweise stellt X Natrium oder Kalium oder ein Magnesium- oder Calciumatom dar; n ist insbesondere 4 bis 5000.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I in welche X Wasserstoff bedeutet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Lavopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Diels-Alder-Addukt der Formel II



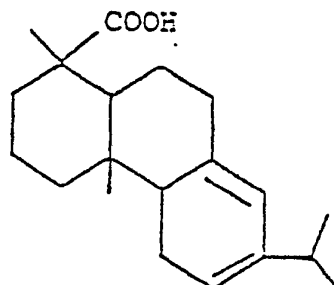
R = Sorbitanmonopalmitat

mit einem Alkohol der allgemeinen Formel III



in der R und A die weiter oben angegebene Bedeutung haben, verestert.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen der Formel II können hergestellt werden, indem man Lavopimarsäure der Formel

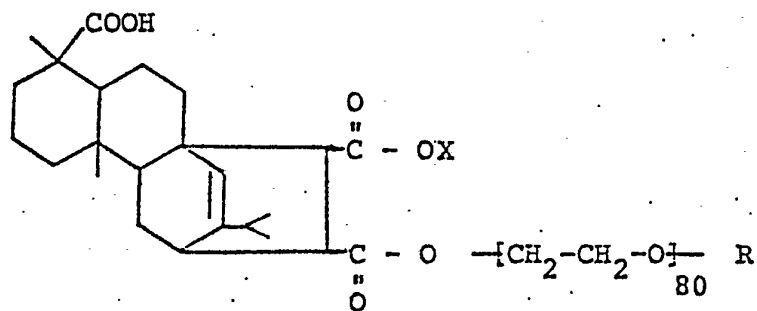


mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des entsprechenden Diels-Alder-Addukts der Formel II umsetzt.

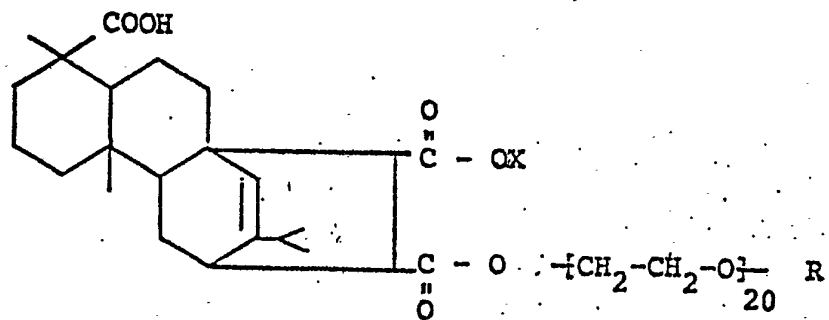
Die Umsetzung der Lavopimarsäure mit Maleinsäureanhydrid wird vorzugsweise in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels, wie Toluol, Xylol oder Äthylbenzol, bei Temperaturen von etwa 100 °C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt. Die Veresterung kann ebenfalls in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels, wie Toluol, Xylol oder Äthylbenzol, bei den gleichen

Temperaturen durchgeführt werden. Lavopimarsäure ist ein Bestandteil der Harzsäuren. Der Hauptbestandteil der Harzsäuren ist Abietinsäure. Ferner enthalten die Harzsäuren Neoabietinsäure und Palustrinsäure. Zur Herstellung des Diels-Alder-Addukts geht man in der Regel nicht von der reinen Lavopimarsäure aus, sondern von den Harzsäuren, die unter den Reaktionsbedingungen laufend bis zum Gleichgewicht zu Lavopimarsäure isomerisiert werden, die dann mit Maleinsäureanhydrid reagiert.

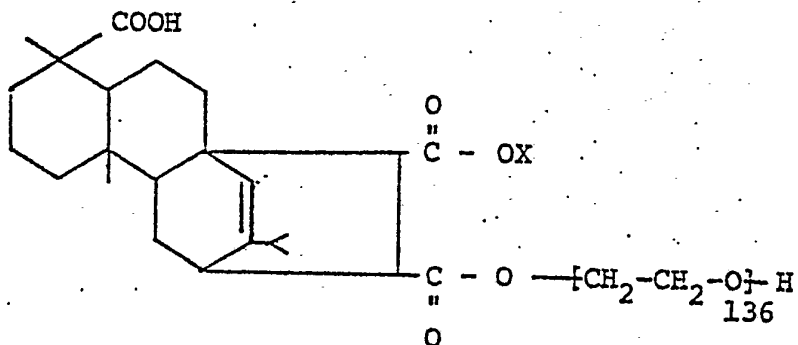
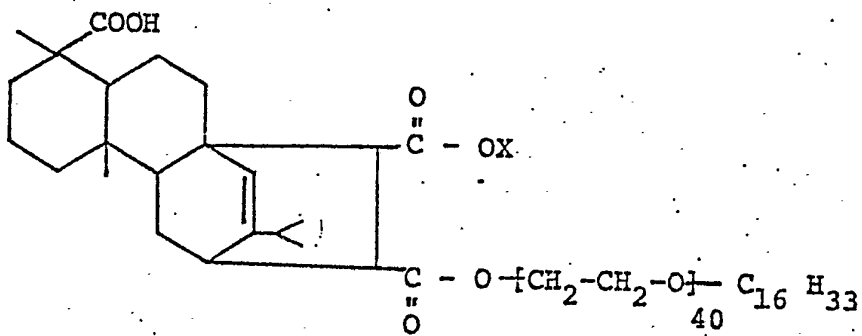
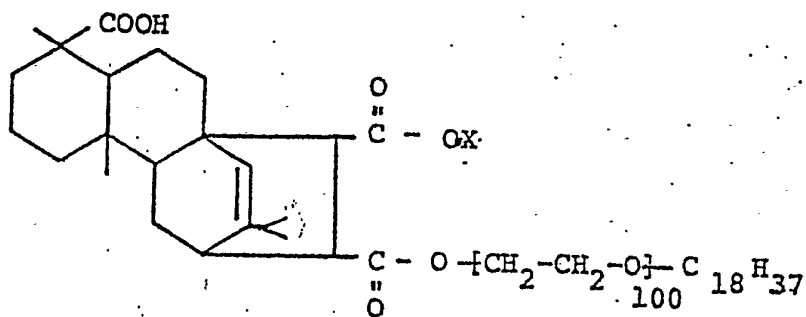
Spezielle Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I sind nachstehend formelmässig wiedergegeben:

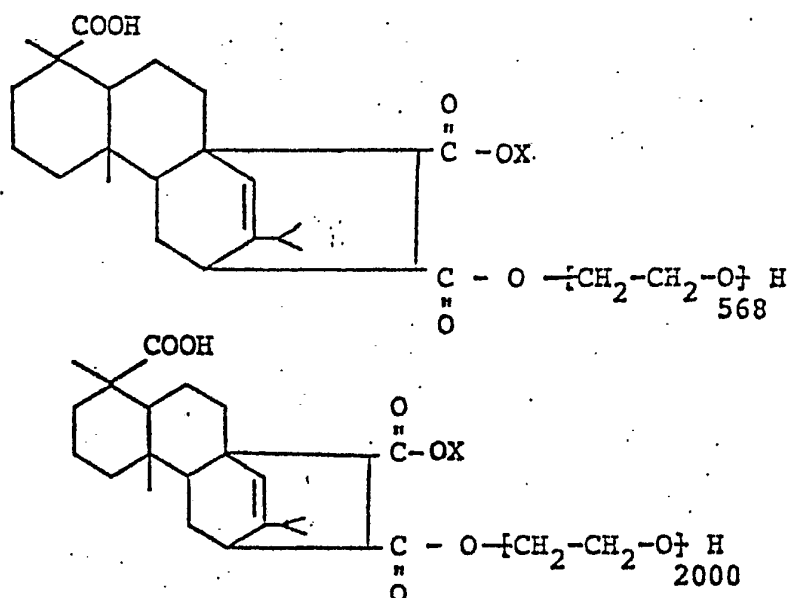


R = Sorbitanmonolaurat



R = Sorbitanmonocococet





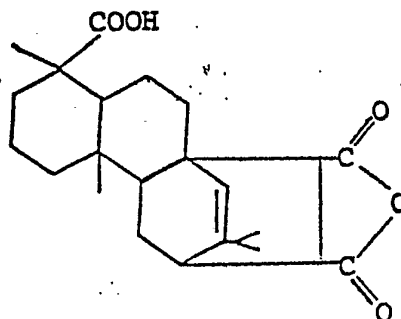
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind ausgezeichnete Tenside. Sie besitzen die erwünschten Reinigungseigenschaften und die leichte Ausbreitbarkeit sowie die Verarbeitungseigenschaften anionaktiver Tenside, und gleichzeitig zeigen sie überraschenderweise auch die milden Eigenschaften nichtionogener Tenside. Dies ist überraschend, da Harzsäuren normalerweise die Haut und die Schleimhaut, beispielsweise die Augen, reizen. Aufgrund ihrer ausgezeichneten Ausbreitbarkeit sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I wertvolle Tenside zur Herstellung von Haarwasmitteln des Gel-Typs sowie für Cremes und Lotionen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Präparat

25 Herstellung des Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Diels-Alder-Addukts

152 g (0,5 Mol) Harzsäure, 47 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid und 200 g Toluol werden in einem Kolben vorgelegt, der mit einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. Das Gemisch wird 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist von dunkelbrauner Farbe, und es enthält etwa 44% des Diels-Alder-Addukts in Toluol. Dieses Addukt hat folgende Formel:

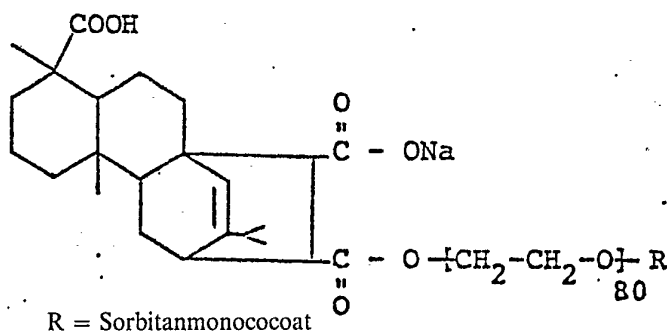


Beispiel 1

Herstellung eines Esters des Diels-Alder-Addukts.

In einem Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler, einem Rührwerk und einem Wasserabscheider ausgerüstet ist, werden 556 g (0,1 Mol) einer 72prozentigen wässrigen Lösung von Polyoxyäthylen (80)-sorbitanmonococoat und 400 g Toluol vorgelegt. Aus dem Gemisch wird durch azeotrope Destillation das Wasser mit Toluol abgetrennt.

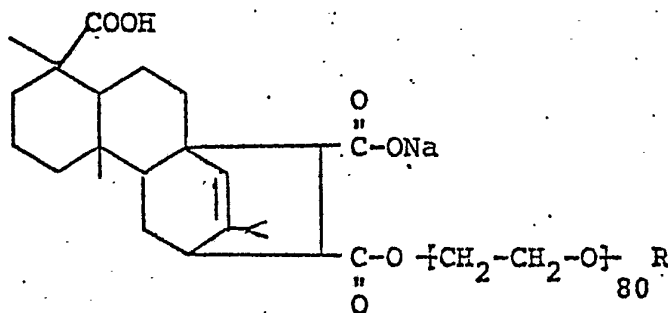
Sodann werden 91 g (0,1 Mol) des Produkts des Präparates 50 eingetragen, und das Gemisch wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand mit einer Lösung von 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser versetzt. Es wird eine klare, hellgelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von etwa 70% erhalten, 55 die einen pH-Wert von 6,6 bei 25 °C aufweist. Das Produkt hat folgende Strukturformel:



Beispiel 2

Gemäss Beispiel 1 werden 663 g (0,1 Mol) Polyoxy-äthylen (80)-sorbitanmonopalmitat mit 91 g (0,1 Mol) des Produkts des Präparates umgesetzt. Es wird eine viskose Lö-

sung von hellgelber bis oranger Farbe erhalten, die etwas trübe ist, sich jedoch beim Erwärmen auf 40 °C klärt. Das Produkt hat folgende Strukturformel:

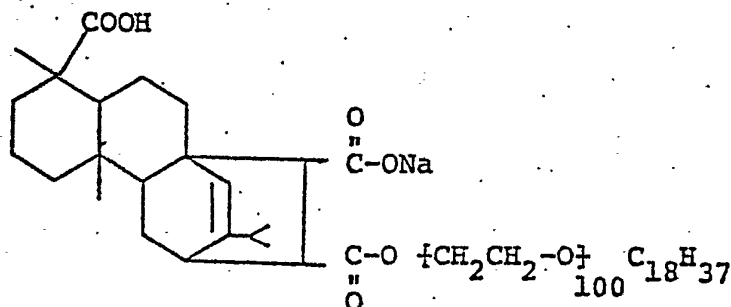


R = Sorbitanmonopalmitat

Beispiel 3

Gemäss Beispiel 1 werden 500 g (0,5 Mol) Stearylpolyoxyäthylen (100)-äthanol mit 43 g (0,5 Mol) des Produkts

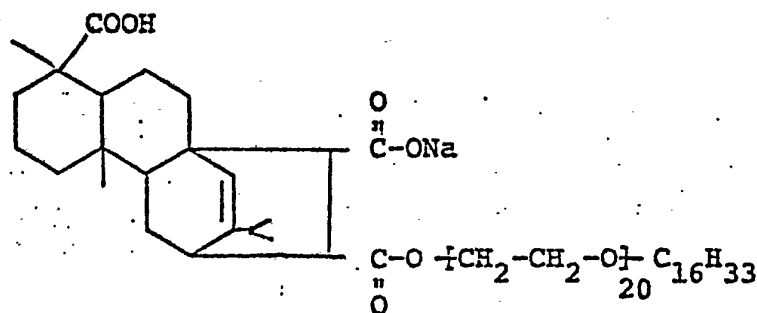
20 des Präparates umgesetzt. Das Reaktionsprodukt ist ein weiss bis hellgelb gefärbter wachsartiger Feststoff. Das Produkt hat folgende Strukturformel:



Beispiel 4

Gemäss Beispiel 1 werden 0,1 Mol Cetylpolyoxyäthylen

(20)-äthanol mit 0,1 Mol des Produkts des Präparates umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hat folgende Strukturformel:

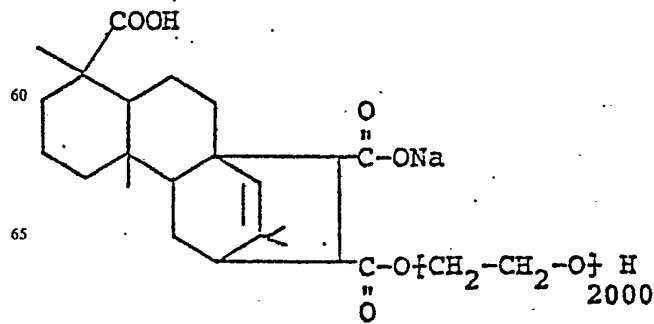
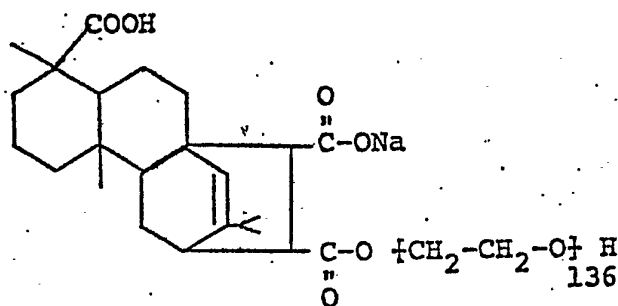


Beispiel 5

Gemäss Beispiel 1 werden 0,01 Mol Polyäthylenglykol (136) mit 0,01 Mol des Produktes des Präparates umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hat folgende Strukturformel:

Beispiel 6

Gemäss Beispiel 4 werden 0,01 Mol Polyäthylenglykol (2000) mit 0,01 Mol des Produkts des Präparates umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hat folgende Strukturformel:



Beispiel 6

Ein Haarwaschmittel wird folgendermassen hergestellt:

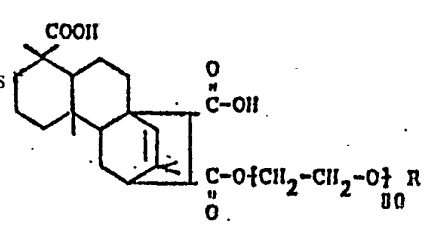
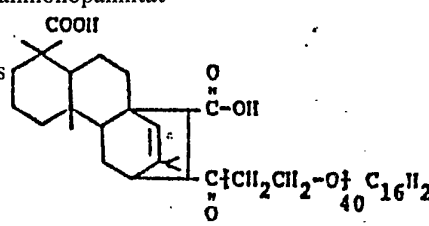
104 g eines 45prozentig aktiven Cocosamidosultains, 155 g eines 32prozentig aktiven Tridecylalkoholäthers (4,2)-sulfat und 182 g eines 24prozentig aktiven Cocosnussimidazolins werden mit 207,8 g des gemäss Beispiel 1 hergestellten 72prozentig aktiven Esters vermischt. Sodann werden 0,019 g Farbstoff und 200 ml destilliertes Wasser eingetragen. Das Gemisch wird 20 Minuten auf 50 °C erhitzt und sodann auf 35 °C abgekühlt. Hierauf wird es mit 1,5 g eines Gemisches aus Benzylalkohol und Dowicil 200 als Konser-

vierungsmittel und 3 g eines Riechstoffs versetzt. Schliesslich wird das Gemisch mit voll entsalztem Wasser auf insgesamt 1000 g gebracht. Das Fertigprodukt hat eine gelbe Farbe und eine Viskosität von 6150 cPs bei 25 °C, gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter. Das Produkt zeigt ausgezeichnete Reinigungs- und Schäumungseigenschaften.

Beispiel 7 bis 10

Gemäss Beispiel 6 werden die in Tabelle I aufgeführten 10 Haarwaschmittel hergestellt.

Tabelle I

Bestandteile, Gew.-% Beispiel	7	8	9	10
Cocosamidosultain	4,5	4,5	4,5	4,5
Natrium-tridecyläther(4,2)sulfat	4,5	4,5	4,5	4,5
Cocosimidazolin	5,0	5,0	5,0	5,0
70% aktives 	23,0	26,0	—	—
R = Sorbitanmonopalmitat				
70% aktives 	—	—	20,0	—
70% aktives Polyoxyäthylensorbitanmonopalmitat	—	—	—	26,0
Farbstoff, Konservierungsmittel, Riechstoff	0,25	0,25	0,25	0,25
Voll entsalztes Wasser auf	100	100	100	100
Viskosität, cPs bei 25° C	8400	6500	1300	6800
Fließpunkt, dyn/cm ²	14000	18000	13000	26000

Die Fließpunkte der Haarwaschmittel in 10⁻⁵ N/cm² werden mit einem Rotoviskometer bestimmt. Der Fließpunkt ist der Punkt, bei dem ein Haarwaschmittel bei Anwendung von Druck wieder sich verflüssigt oder fließfähig wird und sich leicht ausbreitet. Je höher der Fließpunkt eines Haarwaschmittels, umso schwieriger breitet es sich aus und desto weniger annehmbar ist das Mittel als Haarwaschmittel.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass die Haarwaschmittel mit einem Gehalt an einem Ester eines Harzsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukts der allgemeinen Formel I signifikant niedrigere Fließpunkte aufweisen als Haarwaschmittel, die andere Tenside enthalten.

Beispiel 11

Haarwaschmittel können auf ihre Reizung gegenüber den Augen nach dem Draize-Test untersucht werden; vgl. J.H. Draize et al., Toilet Goods Assn., Nr. 17, Mai 1952, Nr. 1, Proc. Sci. Sect..

0,1 ml einer Probe des zu untersuchenden neutralen Haarwaschmittels werden in das eine Auge eines Albinokaninchens geträufelt. Das andere Auge dient zur Kontrolle. Für jedes Haarwaschmittel werden sechs Kaninchen verwendet. Beobachtungen werden nach 1, 24, 48, 72 und 96 Stunden sowie 7 Tagen nach dem ersten Einträufeln durchge-

führt. Das Haarwaschmittel wird ein zweites und drittes Mal 45 nach 24 Stunden bzw. 48 Stunden eingeträufelt. Die Ergebnisse können von praktisch keiner Änderung oder nur schwacher Reizung nach 7 Tagen bis zu starker Reizung und/oder vollständiger Hornhauttrübung reichen. Verletzungen des Auges werden in Form von Bewertungszahlen 50 für die Cornea, Iris und Conjunctiva ausgewertet. Die höheren Zahlen zeigen eine stärkere Reizung des Auges an. Die Bewertungszahlen werden addiert. Aus dem Gesamtwert wird für die sechs Kaninchen der Durchschnittswert errechnet. Der Durchschnittswert ist ein Indiz für das Reizpotential des zu untersuchenden Haarwaschmittels. Aufgrund des durchschnittlichen Wertes kann der Reizwert auch beschrieben werden, beispielsweise keine Reizung, schwache Reizung, mässige Reizung und starke Reizung.

Bei der Bestimmung der Haarwaschmittel der Beispiele 60 11, 12 und 13 auf Augenreizung nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren werden folgende Ergebnisse erhalten:

Haarwaschmittel von Beispiel	Auswertung
65 6	schwach reizend
7	schwach bis mäßig reizend
8	schwach bis mäßig reizend