

3720/95

0305 1 73864

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

61.755/BE

KIVONAT

Amin redukatív alkilezése textillágyító észterek prekursoraként használható tercier amino-poliol előállítására

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, CINCINNATI, Ohio, US

A bejelentés napja: 1994. 06. 08.

Elsőbbsége: 1993. 06. 30. (EP 93201901.1)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US94/06511

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 95/01327~~

A találmány (I) általános képletű terciér amino-poliolok —
ahol

R_1 és R_2 egymástól függetlenül alkil- vagy arilcsoport;

A hidrogénatom vagy R_1 ;

n 1, 2, 3, 4, 5 vagy 6;

i 2, 3, 4, 5 vagy 6;

$i + n < 9$, ha A hidrogénatom; és

$i + n < 8$, ha A hidrogénatomtól eltérő —

előállítási eljárására vonatkozik, amelynek során

- egy halogén- CH_2 -(2-8 szénatomos alkil)-(1-3)-epoxid általános képletű vegyületet vagy egy (2-6) polialkoholt ammóniával és vízzel reagáltatnak egy primer amino-poliollá; és
- a kapott primer amino-poliolt 1-8 szénatomos alifás vagy aromás aldehidekkel vagy alifás dialdehidekkel redukatív úton alkilezik (I) általános képletű terciér amino-poliollá.

(I. ált. képlet)

Heith.

3720/95

2005

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

61.755/BE

A

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

**Amin redukív alkilezése textillágyító észterek prekurzoraként
használható tercier amino-poliol előállítására**

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, CINCINNATI, Ohio, US

Feltalálók:

HUBESCH Bruno Albert Jean, TERVUREN, BE

SIMPSON Anthony Joseph, CRAMLINGTON, Northumberland, GB

HARDY Frederick Edward, NEWCASTLE UPON TYNE, GB

A bejelentés napja: 1994.06.08.

Elsőbbsége: 1993.06.30. (EP 93201901,1)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US94/06511

A nemzetközi közzététel száma: WO 95/01322

A találmány textillágyító kvaterner ammóniumészterek alternatív előállítási eljárására vonatkozik.

Az eljárás egy klór-epoxidból indul ki, amelyet ammóniával és vízzel reagáltatva egy primer amino-poliolt állítunk elő. Az eljárás folytatásában a primer, majd a szekunder amint aldehidekkel redukív úton alkilezve egy tercier amino-poliolt nyerünk. Az eljárás első részét követően a textillágyító kvaterner ammóniumvegyületek előállítása érdekében a szakterületen ismert, hagyományos észteresítési és kvaternerizálási lépéseket hajtunk végre.

A jelen találmányhoz legközelebb álló, a technika állásához tartozó megoldást a 4 137 180. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. Az említett szabadalmi dokumentum ugyanazoknak a kvaternerizált ammóniumésztereknek az előállítását és textillágyítóként történő felhasználását írja le, mint amelyek előállítására a jelen találmány vonatkozik.

Ezeknek az ammóniumvegyületeknek a technika állása szerinti és a jelen találmány szerinti előállítása az eljárás első részében tér el egymástól, míg az észteresítési és kvaternerizálási lépéseket tartalmazó második rész azonos a két megoldásban. A technika állásához tartozó megoldás értelmében a tercier amino-poliol intermediert úgy állítják elő, hogy egy szekunder amint hidrogén-klorid kilépése közben egy (klór-alkil)-poliollal alkileznek.

A kívánt textillágyító ammóniumvegyületek előállítására irányuló ismert, a technika állásához tartozó eljárás első része alacsony szelektivitást mutat, amelyben szekunder aminként

például dimetil-amint alkalmaznak; jól ismert, hogy a dimetil-amin erősen mérgező és nehezen kezelhető, amelyet például ammóniából és metil-kloridból kell előállítani. A jelen találmány célkitűzése az volt, hogy olyan alternatív eljárást találjunk az említett termékek előállítására, amely eljárás egyrészt nagy szelektivitású, másrészt amelynek során egyszerűbben kezelhető és előállítható kiindulási anyagokat alkalmazhatunk, miközben lehetőség szerint felhasználjuk az ismert eljárás egyszerűen végrehajtható részeit.

Más szabadalmi dokumentumokban, köztük a 3 342 840. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban, egy mono-észter kvaterner ammóniumsójának az előállítási eljárását írják le. A 4 696 771. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás poliuretán végtermék előállításához eljárást ismertet amino-alkoholok vagy amino-poliolok előállítására, amelynek során szekunder amino-alkanokat láncvégi epoxicsoportot tartalmazó vegyületekkel reagáltatnak.

A 4 540 821. és a 4 654 376. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások mindegyike amino-polioloknak fenol, ammónia, etilén-oxid és formaldehid alkalmazásával végzett előállítási eljárásaira vonatkozik. Az így nyert termékeket textillágyító készítményekben alkalmazzák, azonban a termékek nincsenek kvaternerizálva, ezenkívül észterkötéseket sem tartalmaznak.

A jelen találmány (I) általános képletű tercier amino-poliolok –
amelyek képletében

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül 1-8 szénatomos alkil-
csoport vagy arilcsoport;

A jelentése hidrogénatom vagy azonos R_1 jelentésével;

n értéke 1, 2, 3, 4, 5 vagy 6;

i értéke 2, 3, 4, 5 vagy 6;

$i + n < 9$, ha A jelentése hidrogénatom; és

$i + n < 8$, ha A jelentése hidrogénatomtól eltérő –
előállítási eljárására vonatkozik.

Az előbbi eljárás során nyert (I) általános képletű amino-
-poliolokat intermedier vegyületekként alkalmazzuk a textillá-
gyító, (II) általános képletű, kvaternerizált ammóniumvegyüle-
tek –

amelyek képletében

R_1 , R_2 és A jelentése, valamint n és i értéke az (I) általános
képletnél meghatározott;

R_3 jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport vagy arilcsoport;

j és k értéke egymástól függetlenül 1, 2, 3 vagy 4, és

$j + k = i - 2$;

R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül 11-23 szénatomos
alkil- vagy alkenilcsoport; és

X^- egy alkalmas elleniont (például a 4 137 180. számú ameri-
kai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban megadott el-
leniont) jelent –

előállítása érdekében végzett, hagyományos eljárási lépésekkel
végrehajtott további észterezés és kvaternerizálási reakci-
ókban.

Az intermedier tercier amino-poliolok előállítási eljárása

két olyan lépést tartalmaz, amely eltér a technika állásához tartozó találmány oltalmi körétől.

A tercier amino-poliolt úgy állítjuk elő, hogy

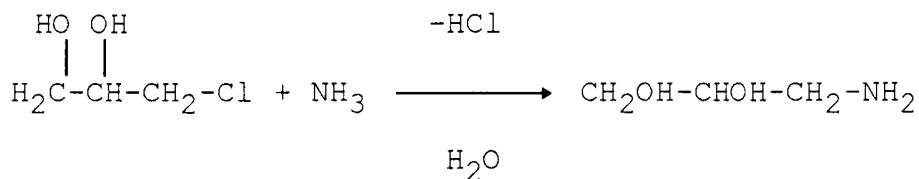
- a) egy halogén-CH₂-(2-8 szénatomos alkil)-(1-3)-epoxid általános képletű vegyületet vagy egy (2-6) polialkoholt ammóniával és vízzel reagáltatva egy primer amino-poliolt állítunk elő; és
- b) a kapott primer amino-poliolt 1-8 szénatomos alifás vagy aromás aldehidekkel vagy alifás dialdehidekkel redukív úton alkilezve nyerjük az (I) általános képletű tercier amino-poliolokat.

A találmány szerinti eljárás előnyös formáit az aligénypontok írják le.

Példák

A példákban összehasonlítjuk a technika állásához tartozó legközelebbi megoldást, azaz a 4 137 180. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetetett megoldást és a találmány szerinti eljárást.

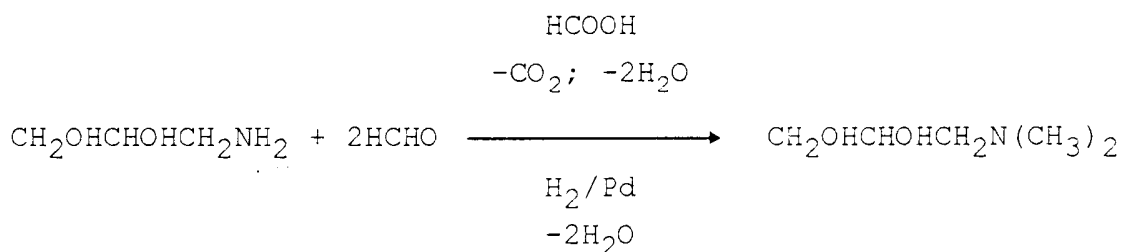
A találmány szerinti megoldás értelmében egy α-klórhidrint vizes közegben ammóniával reagáltatunk az alábbi reakcióútnak megfelelően:



A hidrogén-klorid kilépésével járó reakció eredményeként

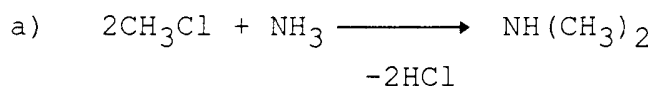
egy első intermedier monoamino-poliolt nyerünk, nevezetesen a 3-amino-1,2-propándiolt állítjuk elő.

A monoamino-poliolt ezt követően hangyasav vagy (például palládiumkatalizátor jelenlétében) katalitikus hidrogén alkalmazásával formaldehiddel reagáltatjuk, amelynek során az amino-propándiolt a formaldehidre vonatkoztatva sztöchiometrikus, azaz 1:2 mólarányban alkalmazzuk. A teljes átalakulás után a reakció termékeként a 3-(dimetil-amino)-1,2-propándiolt nyerjük, amely vegyület azonos a kvaternerizált ammóniumvegyületnek a technika állásában ismertetett előállításakor alkalmazott kiindulási aminnal. A 3-(dimetil-amino)-1,2-propándiol előállításához vezető reakcióút az alábbi:

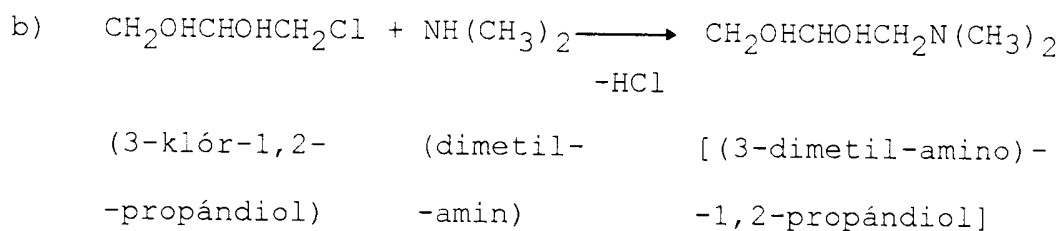


A reakcióban nem képződik melléktermék, azaz a reakció 100 %-os szelektivitású.

A technika állásához tartozó 4 137 180. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti megoldásban a (dimetil-amino)-propándiol intermedier előállításához vezető két eljárási lépés a következő reakcióutat követi:



és



A második reakciónak az a hátránya, hogy stabil melléktermékek, nevezetesen a kvaternerizált (dimetil-ammónium)-propándiol, valamint átrendeződéssel a 2-(dimetil-amino)-propándiol képződéséhez vezet. A b) reakciólépésnek ezek az alternatív reakciótermékei csökkentik az eljárás szelektivitását. Szükségessé válik tehát a nemkívánatos melléktermékek eltávolítása, mivel ezek a melléktermékként képződő vegyületek a textillágyító készítményekben el nem fogadható szennyezőanyagoknak minősülnek számos országban.

Ezen túlmenően az ilyen melléktermékekből előállított textillágyító keverékeknek nincs ismert előnyös lágyító hatásuk, így összességében csökkenthetik a lágyítás hatékonyságát.

S Z A B A D A L M I I G É N Y P O N T O K

1. Eljárás (I) általános képletű tercier amino-poliolok – amelyek képletében

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül 1-8 szénatomos alkil- csoport vagy arilcsoport;

A jelentése hidrogénatom vagy azonos R_1 jelentésével;

n értéke 1, 2, 3, 4, 5 vagy 6;

i értéke 2, 3, 4, 5 vagy 6;

$i + n < 9$, ha A jelentése hidrogénatom; és

$i + n < 8$, ha A jelentése hidrogénatomtól eltérő –

előállítására, amely vegyületek intermedierek a textillágyító,

(II) általános képletű, kvaternerizált ammóniumvegyületek – amelyek képletében

R_1 , R_2 és A jelentése, valamint n és i értéke az (I) általános képletnél meghatározott;

R_3 jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport vagy arilcsoport;

j és k értéke egymástól függetlenül 1, 2, 3 vagy 4, és

$j + k = i - 2$;

R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül 11-23 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport; és

X^- egy alkalmas elleniont jelent –

előállítása érdekében végzett további észteresítési és kvaternerizálási reakciókban, azzal jellemezve, hogy a tercier amino-poliol előállítása során a következő két lépést hajtjuk végre:

a) egy halogén- CH_2 -(2-8 szénatomos alkil)-(1-3)-epoxid általános képletű vegyületet vagy egy (2-6) polialkoholt ammóniával és vízzel reagáltatunk egy primer amino-poliollá;

és

- b) a kapott primer amino-poliolt 1-3 szénatomos alifás vagy aromás aldehidekkel vagy alifás dialdehidekkel redukzív úton alkilezzük (I) általános képletű terciér amino-poliollá.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

i értéke 2;

R_1 , R_2 és R_3 jelentése egymástól függetlenül 1-2 szénatomos alkilcsoport; és

A jelentése hidrogénatom.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az epoxid egy epiklórhidrin vagy a polialkohol egy α -klórhidrin.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a b) redukzív alkilezési lépésben katalitikus hidrogént, előnyösen palládiumkatalizátor jelenlétében katalitikus hidrogént vagy egy kémiai redukálószer, előnyösen hanyagasavat alkalmazunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a b) lépésben alkalmazott aldehid formaldehid.

—Klap rajz—
H. H.

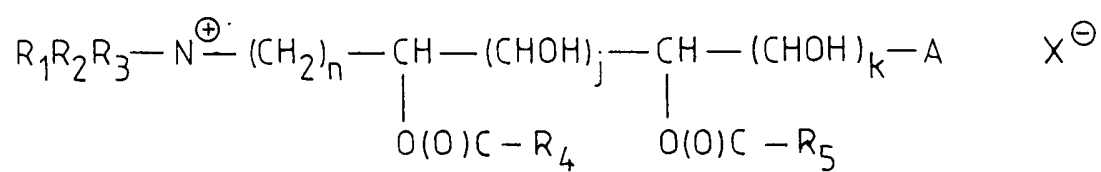
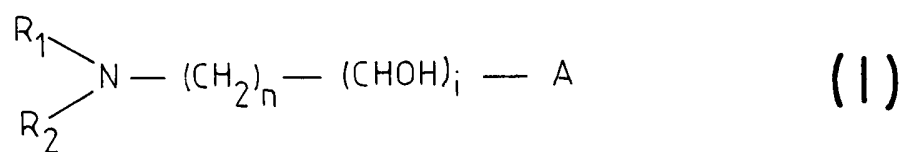
A meghatalmazott:

Heliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.C. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113
Telefon: 34-24-930, fax: 34-24-321

23051

1 / 1

7200



(11)