



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 21 352 T2** 2005.10.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 133 469 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 291/04**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 21 352.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/27315**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 960 454.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/31026**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **02.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.10.2005**

(30) Unionspriorität:

200391 24.11.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(72) Erfinder:

WELLING, James, Stanley, Hamilton, US

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO-LANGKETTIGEN AMINOXID TENSIDEN MIT
NIEDRIGEM NITRIT-, NITROSAMIN- UND RESTPEROXID-GEHALT**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung bei einem chemischen Verfahren zur Herstellung monolangkettiger Aminoxyd-Tenside, wobei der Wirkstoffgehalt des Tensids größer als etwa 30 Gew.-% Amin ist und Nitrit, Nitrosamin und restliche Wasserstoffperoxidgehalte unterdrückt werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Herstellung von monolangkettigen Aminoxyd-Tensiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist von beträchtlichem wirtschaftlichem Interesse. Solche Tenside werden in kommerziellen Reinigungszusammensetzungen in großem Umfang verwendet, insbesondere in stark schäumenden Geschirrspülmitteln. Solche konzentrierten Lösungen sind insbesondere zur Formulierung konzentrierter oder "kompakter" flüssiger Detergensenzusammensetzungen nützlich die, neuerdings von vielen Verbrauchern bevorzugt werden und welche generell geringere Mengen Wasser enthalten als herkömmliche Detergentien. Die Formulierung von monolangkettigen Aminoxyd-Tensiden, welche hohe Gehalte, d. h. mehr als etwa 30 Gew.-% Amin enthalten, hat sich jedoch als ein schwierig zu lösendes Problem erwiesen. Typische langkettige Aminoxyd-Tenside, welche mehr als 30% Wirkstoff enthalten, führen zu einem nicht handhabbaren Gel, insbesondere, wenn kein Lösungsmittel als Phasenmodifizierungsmittel inkorporiert wird. Manche Quellen für monolangkettige Aminoxyd-Tenside können zudem mit Restmengen von Nitritmaterialien, insbesondere von anorganischen Nitriten verunreinigt sein. Die Verunreinigung durch solche Nitrite mag unter vielen Umständen tolerierbar sein. Bei manchen Verwendungen kann jedoch die Anwesenheit von Nitriten unerwünscht sein, weil sie mit anderen Bestandteilen reagieren können, welche in fertig formulierten Detergensenzusammensetzungen vorliegen können.

[0003] US-A 5,583,258, erteilt am 10. Dez. 1996 an Hawkins, beschreibt ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung konzentrierter (mehr als 30%) freifließender wässriger Aminoxydlösungen mit verminderten Gehalten an Nitrit und Nitrosaminen, wobei die freifließenden Eigenschaften ohne die Verwendung von phasenmodifizierenden Lösungsmitteln erzielt werden. Bei diesem Verfahren werden tertiäres Amin und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von bis zu 2,5% Alkalimetallbicarbonat (bezogen auf das Gewicht des Amins) umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 40-100°C und das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Amin beträgt 95%-125%. Die Stelle bei Hawkins schweigt sich bezüglich des Restgehalts an Wasserstoffperoxid aus.

[0004] Es ist nunmehr gefunden worden, dass die Anwesenheit selbst relativ kleiner Mengen von Wasserstoffperoxid (d. h. mehr als 50 ppm oder so im Überschuss) in Aminoxyden, welche zur Formulierung flüssiger Detergentien verwendet werden, zu Geruchsproblemen führen kann, insbesondere wenn die flüssigen Detergentien Diaminverbindungen enthalten wie Diaminopentan, welches ein sehr wirksamer Puffer zur Verwendung in solchen Zusammensetzungen ist. Aminoxyde, welche derartige, vergleichsweise geringe Mengen Wasserstoffperoxid enthalten, können auch wenn sie in Formulierungen flüssiger Detergentien verwendet werden, welche Enzyme zur Verstärkung der Reinigung enthalten, einen Abbau der Enzyme verursachen.

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hoch aktive wässrige Aminoxyde ohne die Verwendung von Lösungsmitteln als Phasenmodifizierungsmitteln herzustellen, die sowohl einem Restgehalt von weniger als 50 ppm Wasserstoffperoxid als auch unterdrückte Anteile von Nitriten und Nitrosaminen und freifließende Eigenschaften besitzen.

[0006] Eine andre Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Aminoxyde bei minimaler Reaktionsdauer herzustellen.

[0007] Alle Prozente und Verhältnisse "beziehen sich auf das Gewicht", sofern nichts anderes angegeben.

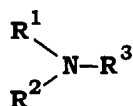
Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger, monolangkettiger Aminoxyd-Tensidzusammensetzungen, welche mehr als 30% Wirkstoffgehalt enthalten, wobei das Verfahren umfasst:

A. Bilden einer wässrigen Lösung von Bicarbonat, wobei die Menge des Bicarbonats 0,3 bis 2,5 Gew.-% des im anschließenden Schritt B verwendeten Amins beträgt und wobei das Bicarbonat aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus Alkalimetallbicarbonaten, Erdalkalimetallbicarbonaten, Bicarbonatvorläufern

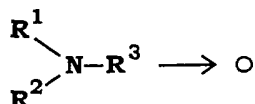
und Mischungen hiervon;

B. Zugeben eines tertiären Amins der allgemeinen Formel:



worin jedes R^1 und R^2 C_1 - C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen sind; und R^3 eine C_8 - C_{18} -Alkyl- oder Alkenylgruppe ist; und

C. Oxidieren des Amins mit Wasserstoffperoxid zur Bildung des korrespondierenden monolangkettigen Aminoxids der allgemeinen Formel:



worin R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind; wobei die exotherme Reaktion eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 70°C erreichen gelassen wird und dann innerhalb dieses Bereichs gehalten wird, bis der Wasserstoffperoxidgehalt 50 ppm oder weniger beträgt, und wobei das Verfahren im Wesentlichen frei von irgendeinem phasenmodifizierenden Lösungsmittel ist.

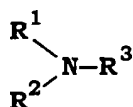
Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0009] In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass hoch aktive, freifließende, wässrige Aminoxidzusammensetzungen mit unterdrückten Gehalten von Nitriten und Nitrosaminen und sehr niedrigen Wasserstoffperoxidresten unter gleichzeitiger Minimierung der Reaktionsdauer hergestellt werden können. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung stellt insofern eine Verbesserung gegenüber US-A 5,583,258 dar, als das vorliegende Verfahren zusätzlich zur Erzielung einer freifließenden, hoch aktiven Aminoxidzusammensetzung mit unterdrückten Gehalten an Nitriten und Nitrosaminen auch die Herstellung der Zusammensetzungen mit minimalen Anteilen (weniger als 50 ppm) Wasserstoffperoxid bei verringerter Reaktionsdauer zulässt.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger, monolangkettiger Aminoxid-Tensidzusammensetzungen, welche mehr als 30% Aminoxid enthalten, wobei das Verfahren umfasst:

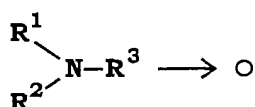
A. Bilden einer wässrigen Lösung von Bicarbonat, wobei die Menge des Bicarbonats 0,3 bis 2,5 Gew.-% des im Schritt B verwendeten Amins beträgt und wobei das Bicarbonat aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus Alkalimetallbicarbonaten, Erdalkalimetallbicarbonaten, Bicarbonatvorläufern und Mischungen hiervon;

B. Zugeben eines tertiären Amins der allgemeinen Formel:



worin jedes R^1 und R^2 C_1 - C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen sind; und R^3 eine C_8 - C_{18} -Alkyl- oder Alkenylgruppe ist; und

C. Oxidieren des Amins mit Wasserstoffperoxid unter Bildung des korrespondierenden monolangkettigen Aminoxids der allgemeinen Formel:

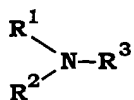


worin R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind; wobei die exotherme Reaktion eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 70°C erreichen gelassen wird und dann innerhalb dieses Bereichs gehalten wird, bis der Wasserstoffperoxidgehalt 50 ppm oder weniger beträgt, und wobei das Verfahren im Wesentlichen frei von irgendeinem phasenmodifizierenden Lösungsmittel ist.

[0011] Nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte monolangkettige Aminoxidzusammensetzungen enthalten mehr als 30% Aminoxid, typischerweise 31% bis 38%, vorzugsweise 32–37%.

Amine

[0012] Die beim vorliegenden Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Amine besitzen die folgende Formel:



worin jedes R^1 und R^2 C_1 - C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen sind, vorzugsweise Methylgruppen, und R^3 eine C_8 - C_{18} -, vorzugsweise C_{10} - C_{18} -, weiter vorzugsweise eine C_{12} - C_{16} -Alkyl- oder Alkenylgruppe ist.

Wasserstoffperoxid

[0013] Der Oxidationsschritt hierin erfolgt unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oder einer Quelle für Wasserstoffperoxid oder in situ erzeugtem Wasserstoffperoxid. Die Oxidation erfolgt in Wasser. Wasserstoffperoxid ist im Handel als wässrige Lösungen verschiedener Stärke bis hinauf zu 90% erhältlich, was es zur Bildung von Aminoxidlösungen mit der gewünschten Konzentration zu einem bequemen Oxidationsmittel macht.

Bicarbonatmaterial

[0014] Das Bicarbonatmaterial wird gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallbicarbonaten, Erdalkalimetallbicarbonaten, Ammoniumbicarbonat und Mischungen hiervon. Es versteht sich, dass anstelle der Bicarbonatsalze auch Bicarbonatvorstufen verwendet werden können, z. B. können Alkalimetallcarbonate in situ verwendet werden um Bicarbonat zu erzeugen. Das Bicarbonatmaterial ist vorzugsweise Ammoniumbicarbonat und weiter vorzugsweise Natriumbicarbonat. Das Bicarbonat liegt in einem Anteil von 0,3% bis 2,5% des Amingewichts vor, vorzugsweise in einem Anteil von 1 % bis 2,1 % des Amingewichts.

Verfahren

[0015] Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem pH im Bereich von 7 bis 10, weiter vorzugsweise von 8 bis 10 durchgeführt.

[0016] Die typischen Aminoxid-Tenside hierin werden durch Oxydieren des gewünschtenamins mit Wasserstoffperoxid in Form einer 5% bis 70% wässrigen Lösung hergestellt. Die stöchiometrische Menge Wasserstoffperoxid beträgt typischerweise 100% bis 115% der Aminmenge. Das Wasserstoffperoxid wird vorzugsweise in einem Überschuss von 1% bis 10% gegenüber der stöchiometrischen Menge verwendet.

[0017] Die Reaktion kann bei Temperaturen von 40°C bis 100°C erfolgen. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wird jedoch die exotherme Anfangsreaktion durch Anwendung von Kühlung (und/oder Wärme) gesteuert, bis die Reaktion 60°C bis 70°C erreicht und dann nach Bedarf Wärme zugeführt, um während des Rests der Umsetzung eine Temperatur von 60°C bis 70°C aufrechtzuerhalten. Der Wasserstoffperoxidgehalt wird überwacht und die Umsetzung als vollständig betrachtet, wenn der Wasserstoffperoxidgehalt 50 ppm oder weniger erreicht. Sind 100% bis 115% der stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxid aufgebraucht, beträgt die Umsetzung von Amin zu Aminoxids typischerweise etwa 95% bis etwa 99,5%, wobei infolge der oben spezifizierten Reaktionstemperatur irgendwelche Wasserstoffperoxidreste bis auf einen Endgehalt von 50 ppm oder weniger, vorzugsweise 40 ppm oder weniger, weiter vorzugsweise 15 ppm oder weniger, abgebaut worden sind. Reaktionstemperaturen über 70°C können zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Temperaturen unter 60°C führen zu einer Verlängerung der Reaktionszeiten oder bedürfen der Zugabe von Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, um die spezifizierten Wasserstoffperoxidgehalte zu erzielen. Längere Reaktionszeiten sind wirtschaftlich unerwünscht. Die Anwesenheit von Rückständen von Reduktionsmitteln in wässrigen Aminoxidzusammensetzungen ist gleichermaßen unerwünscht. Die Zusammensetzungen aus dem vorliegenden Verfahren sind frei von solchen Rückständen. Die Reaktionszeiten liegen beim vorliegenden Verfahren typischerweise zwischen 5 und 7 Stunden.

[0018] Die Durchführung der Reaktion in der vorliegenden Weise ermöglicht die Herstellung hoch aktiver (30% bis 38%) wässriger Aminoxidzusammensetzungen mit sowohl ausgezeichnetem Fließverhalten als auch minimalen Wasserstoffperoxidgehalten und den im Hawkin'schen '258-Patent beschriebenen niedrigen Nitrit- und Nitrosamingehalten. Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Aminoxidzusammensetzungen weisen typischerweise einen Nitritgehalt von unter 3 ppm und einen Nitrosamingehalt von unter 500 ppb auf.

Die vorliegende Erfindung kann als Verbesserung gegenüber dem Verfahren des Hawkin'schen '258-Patents gekennzeichnet werden, wobei die Verbesserung in der Herstellung von Aminoxiden mit einem Wasserstoffperoxidrestgehalt von weniger als 50 ppm besteht und diese Verbesserung darin besteht, dass das Verfahren durch Aufrechterhaltung einer Temperatur von 60-70°C erzielt wird.

[0019] Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Oxydation des Amins unter Verwendung anderweitig üblicher Arbeitsweisen und kann chargenweise oder mehrstufig kontinuierlich erfolgen. Die Überwachung des Wasserstoffperoxidgehalts erfolgt mittels Standardanalyse durch Titration mit Thiosulfat.

Beispiel I

[0020] Dieses Beispiel veranschaulicht den Unterschied zwischen der Durchführung der Aminoxidation in Gegenwart von Bicarbonat ohne die bei der vorliegenden Erfindung erforderliche Temperaturregelung (Lauf A) verglichen mit der Praktizierung der vorliegenden Erfindung (Lauf B).

[0021] In beiden Fällen beträgt die Chargengröße 1000 g. Der Reaktor ist ein 3000 ml Glasbehälter, welcher mit einem, am Ende einer Rührwelle befindlichen, Teflon-Blatt gerührt wird. Der Reaktor wird von oben gehalten, so dass der Reaktor bei Bedarf zur Temperaturregelung um den Boden und die Seiten herum mit einem Kaltwasserbad oder einem elektrischen Heizmantel umgeben werden kann. Die Temperatur wird mithilfe eines in das Reaktionsmaterial eintauchenden Thermometers überwacht. Wasser und Bicarbonat werden zugegeben und gemischt, das Amin in den Reaktor eingewogen und mit dem kontinuierlichen Rühren begonnen. Die Temperatur wird, wie für die einzelnen Chargen angegeben, eingestellt und das Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Reaktionszeit wird ab der Zugabe des Wasserstoffperoxids registriert.

[0022] Beim Lauf A war das Zeit-Temperatur-Profil wie folgt:

Zeit 0:00 – Temp. 25°C; Wasserstoffperoxid wird zur Mischung aus wässrigem Bicarbonat und Amin zugegeben:

h/min-T

0:05-28°C

0:10-31°C

0:15-37°C

0:21-45°C

0:25-57°C

0:28-68°C, Anheben des Wasserbads um den Reaktor

0:30-64°C, Absenken des Wasserbads

0:35-65°C

0:40-64°C

0:45-63°C

0:50-61°C

1:25-50°C

2:55-35°C, H_2O_2 = 870 ppm

5:10, Rührer ausschalten

24:00 (ungefähr), H_2O_2 = 470 ppm

[0023] Lauf B erfolgte auf die gleiche Weise, außer dass die Temperatur, sobald sie 60-70°C erreichte, während der gesamten Reaktionsdauer, welche 6:00 Stunden betrug, dort aufrechterhalten wurde. Der Versuch wurde wie folgt zusammengefasst:

	Lauf A	Lauf B
C_{12} - C_{16} -Alkyldimethylamin (Gew.-%)	35,0	35,0
49,5% H_2O_2 (Gew.-%)	11,1	11,1
$NaHCO_3$	0,7	0,7
Wasser (Gew.-%)	53,2	53,2
Verwendeter molarer % H_2O_2 -Überschuss	0,7	0,7
Gesamte Reaktionsdauer (Std.)	24:00	6:00
ppm H_2O_2 am Chargenende	470	40
% freies Amin am Chargenende	0,17	0,23

[0024] Das Produkt war bei Raumtemperatur in jedem Fall eine freifließende wässrige Lösung, welche ungefähr 37% Aminoxid enthält.

Beispiel II

[0025] Das Folgende sind Beispiele von Zusammensetzungen zum Geschirrspülen mit der Hand, welche Aminoxid der vorliegenden Erfindung verwenden.

Tabelle 1

	A	B	C	D
AE0.6S ¹	28,80	28,8ß	28,80	28,80
Aminoxid ²	7,20	7,20	7,20	7,20
Citronensäure	3,00	---	3,00	---
Maleinsäure	---	2,50	---	2,50
Polymerer Schaumverstärker ³	0,22	0,22	0,22	0,22
Cumolnatrium	3,30	3,30	3,30	3,30
Ethanol 40B	6,50	6,50	6,50	6,50
C11E9 ⁴	3,33	3,33	3,33	3,33
Diamin ⁵	0,55	0,55	---	---
Diamin ⁶	---	---	0,55	---
Diamin ⁷	---	---	---	0,55
Protease	---	---	0,06	0,06
Lipase	---	---	0,05	0,05
Duftstoff	0,31	0,31	---	---
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

¹C₁₂-C₁₃-Alkylethoxysulfonat, enthaltend im Durchschnitt 0,6 Ethoxygruppen;

²C₁₂-C₁₄-Aminoxid, enthaltend ungefähr 40 ppm Wasserstoffperoxid;

³Polymer ist N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat-Homopolymer;

⁴Ethoxyliertes C₁₁-Alkyltensid, enthaltend 9 Ethoxygruppen;

⁵1,3-Bis(methylamin)-cyclohexan;

⁶1,6-Hexandiamin;

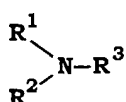
⁷1,3-Diaminopentan.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wässriger, monolangkettiger Aminoxid-Tensidzusammensetzungen, welche mehr als 30% Aminoxid enthalten, wobei das Verfahren umfasst:

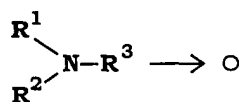
A. Bilden einer wässrigen Lösung von Bicarbonat, wobei die Menge des Bicarbonats 0,3 bis 2,5 Gew.-% des Amins aus Schritt B beträgt, und wobei das Bicarbonat aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus Alkalimetallbicarbonaten, Erdalkalimetallbicarbonaten, Bicarbonatvorläufern und Mischungen hiervon,

B. Zugabe eines tertiären Amins der allgemeinen Formel:



worin jedes R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen sind; und R³ eine C₈-C₁₈-Alkyl- oder Alkenylgruppe ist; und

C. Oxidieren des Amins mit Wasserstoffperoxid zur Bildung des korrespondierenden monolangkettigen Aminoxids der allgemeinen Formel:



worin R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind; wobei die exotherme Reaktion eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 70°C erreichen gelassen wird und dann innerhalb dieses Bereichs gehalten wird, bis der Wasserstoffperoxidgehalt 50 ppm oder weniger beträgt, und wobei das Verfahren im Wesentlichen frei von irgendeinem phasenmodifizierenden Lösungsmittel ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Amin ein C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylamin ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Amin ein C_{12} - C_{16} -Dimethylamin ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren bei einem pH von 7 bis 10 durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bicarbonatmaterial aus der aus Alkalimetallbicarbonaten bestehenden Gruppe gewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bicarbonat Natriumcarbonat ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Menge an Bicarbonat 1% bis 2,1% beträgt, bezogen auf das Gewicht des Amins.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das monolangkettige Aminoxid-Tensid einen Gehalt an aktiven Bestandteilen von 31 bis 38 Gew.-% enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Gehalt an aktiven Bestandteilen des Tensids 32 bis 37 Gew.-% der Zusammensetzung beträgt.
10. Aminoxid-Tensidzusammensetzung, hergestellt durch das Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche.
11. Flüssige Detergenezusammensetzung, umfassend eine Aminoxid-Tensidzusammensetzung gemäß Anspruch 10 und ein Enzym.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen