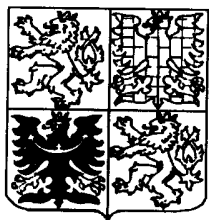


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 08.06.94
(32) 30.06.93
(31) 93/93201901
(33) EP
(40) 17.07.96

(21) 3407-95

(13) A3

6(51)

C 07 C 209/08

C 07 C 209/26

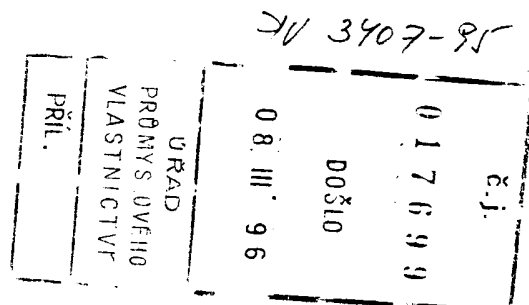
C 07 C 209/28

(71) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US;

(72) Hubesch Bruno Albert Jean, Tervuren, BE;
Simpson Anthony Joseph, Northumberland, GB;
Hardy Frederick Edward, Newcastle Upon Tyne, GB;

(54) **Reduktivní alkylace aminu pro výrobu
terciárního aminopolyolu jako prekursoru
esterů pro změkčování látek**

(57) Vynález popisuje alternativní reakční cestu pro výrobu kvarterních amonných esterů pro změkčování látek. Způsob vychází z chlorepoxydu, který reaguje s amoniakem a vodou za vzniku primárního aminopolyolu. Způsob pokračuje redukcí alkylací primárního a pak sekundárního aminu s aldehydy a poskytuje meziproduct terciální aminopolyol. První část způsobu je následována tradičními kvarternizačními kroky, známými v dané oblasti techniky pro výrobu kvarternizovaných amonných sloučenin pro změkčování látek.



Reduktivní alkylace aminu pro výrobu terciárního aminopolyolu jako prekurzoru esterů pro změkčování látek

Oblast techniky

Vynález popisuje alternativní reakční cestu pro výrobu kvarterních amonných esterů pro změkčování látek.

Způsob vychází z chlorepoxydu, který reaguje s amoniakem a vodou za vzniku primárního polyolu. Způsob pokračuje reduktivní alkylací primárního a pak sekundárního aminu s aldehydy za poskytnutí meziprojektu terciárního aminopolyolu. Po této první části způsobu následují tradiční esterifikační a kvarterizační kroky, známé v dané oblasti techniky pro výrobu kvarterizovaných amonných sloučenin pro změkčování látek.

Dosavadní stav techniky

Tomuto vynálezu je v dané oblasti techniky nejbližší US patent 4,137,180 v němž je uvedena výroba těchto kvarterizovaných amonných esterů jako v tomto vynálezu a jejich použití pro změkčovadla látek.

Způsob výroby těchto amonných látek má odlišnou první část reakční cesty, zatímco druhá část tvořená esterifikačnímu a kvarterizačními kroky je identická. Meziprojekt - terciární aminopolyol - v dané oblasti techniky je poskytován alternativní reakcí alkylace sekundárního aminu s chloralkylpolyolem eliminací kyseliny chlorovodíkové.

Při použití uvedeného prvního kroku, známého v dané oblasti techniky, vykazují žádané změkčovací amonné látky nízkou selektivitu, přičemž se používá jako sekundární amin například dimethylamin, který je známý tím, že je vysoce jedovatý a obtížně se s ním manipuluje, může se vyrábět

například z amoniaku a methylchloridu. Proto chce tento vynález řešit uvedený problém poskytnutím alternativního způsobu tak, aby se dosáhlo vysoké selektivity a použily se výchozí látky, s nimiž se lépe manipuluje a usnadňuje se průběh částí známého uvedeného způsobu.

Je třeba uvést další patent - US 3,342,840 - v němž je popsána výroba kvarterní amonné soli monoesteru. US 4,696,771 popisuje způsob přípravy aminoalkoholů nebo polyolů reagováním sekundárního alkanolaminu s terminální epoxysloučeninou pro přípravu polyurethanu.

Oba US patenty 4,540,821 a 4,654,376 se týkají přípravy aminopolyolů za použití fenolu, amoniaku a ethylenoxidu spolu s formaldehydem. Výsledné produkty se používají na prostředky změkčující textilie, ale které nejsou ani kvarterizovány, ani neobsahují esterové vazby.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu, který poskytuje terciární aminopolyol obecného vzorce I:



kde

R_1 a R_2 jsou nezávisle (C_1 - C_8)alkyl nebo aryl,

A je vodík nebo R_1 ,

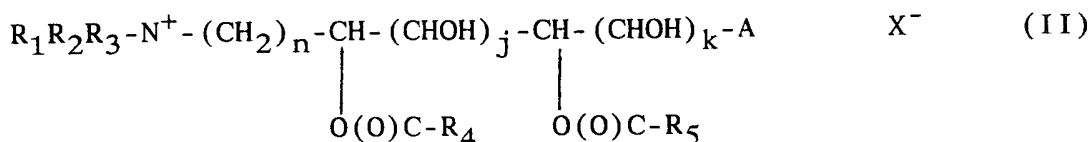
n je 2, 3, 4, 5 nebo 6,

i + n je menší než 9 jestliže A je vodík a

i + n je menší než 8 jestliže A není vodík.

Tento aminopolyol se použije jako meziprodukt pro další esterifikaci a kvarterizaci pro vyrobení kvarterizované amonné sloučeniny pro změkčovadlo látek obecného vzorce II kroky, jež

se tradičně používají při tomto způsobu.



kde R_1 , R_2 , n , i , A jsou takové jako ve vzorci I,

R_3 je (C_1-C_8) -alkyl nebo aryl,

j a k jsou nezávisle 1, 2, 3 nebo 4 a $j + k = i - 2$,

R_4 a R_5 jsou nezávisle $(C_{11}-C_{23})$ alkyl nebo alkenyl.

X^- je vhodný iont, např. popsáný v US patentu 4,137,180. Při tomto způsobu se vyrobí meziprodukt terciární aminopolyol a zahrnuje dva kroky, které jsou charakterizovány v patentových nárocích v dané oblasti techniky.

Terciární aminopolyol se vyrobí

a) reagováním halogen- CH_2 -(C_2-C_8 -alkyl) (1-3) epoxidu nebo (2-6) polyalkoholu s amoniakem a vodou za vzniku primárního aminopolyolu, a

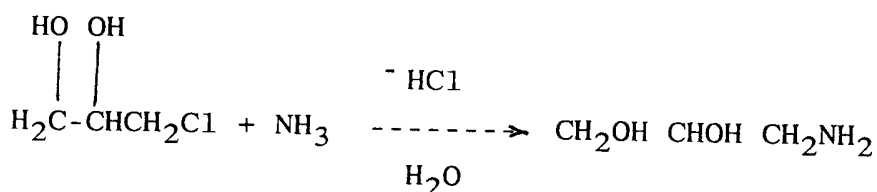
b) reduktivní alkylací výsledného primárního aminopolyolu s alifatickými nebo aromatickými (C_1-C_8) -aldehydy nebo alifatickými di-aldehydy za vzniku terciárních aminopolyolů obecného vzorce I.

Dále následují příklady provedení vynálezu, jež jej mají blíže ilustrovat, avšak nijak neomezují jeho obsah ani rozsah.

Příklady provedení vynálezu

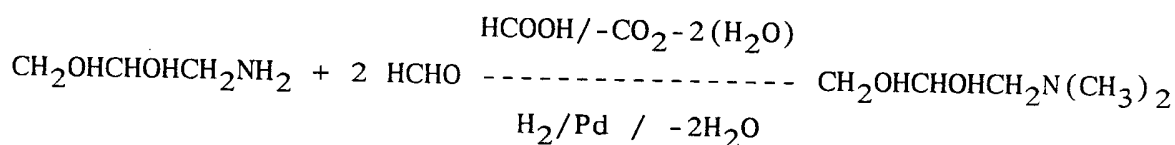
V těchto příkladech je svým zaměřením nejbližší patent v dané oblasti techniky (US patent 4,137,180) porovnáván s prezentovaným vynálezem. Proto se zde neuvádí podrobně obecné podmínky a reakce, ale je možno je uvést v popisech vynálezu v dané oblasti techniky.

Podle tohoto vynálezu reaguje α -chlorhydrin ve vodném prostředí s amoniakem podle reakčního schéma:



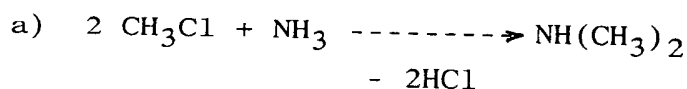
přičemž se získá nejprve meziprodukt monoaminopolyol, a to aminopropandiol za uvolnění kyseliny chlorovodíkové.

Tento monoaminopolyol se poté podrobí reakci za použití kyseliny mravenčí nebo katalytické hydrogenaci, např. s palladiem a s formaldehydem při stechiometrickém poměru aminopropandiolu ku formaldehydu 1 : 2. Výsledkem reakce po dokonalé konverzi dimethylaminopropandiolu, který je výchozím aminem, je kvarterizovaná amonná sloučenina jak bylo uvedeno v dané oblasti techniky. Pro přípravu dimethylaminopropandiolu platí reakční schéma:



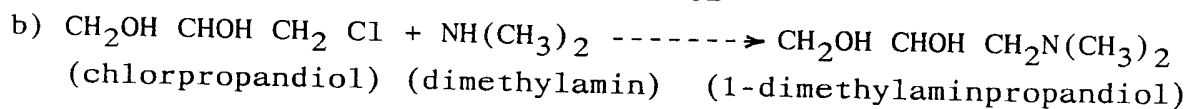
Výsledkem není žádný alternativní produkt, tj. selektivita je 100%ní.

V dané oblasti techniky je znám patent US 4,137,180, podle něhož jsou dva kroky použitého způsobu (k výrobě meziproduktu dimethylaminopropandiolu) dány reakčními schématy:



a

-HCl



Nevýhodou druhé reakce je, že může vést ke stabilním vedlejším produktům, zejména může vést ke kvarterizovanému dimethylemmoniumpropandiolu a po přesmyku

k 2-dimethyleminpropandiolu. Tyto alternativní reakční produkty reakčního schéma b) snižují selektivitu způsobu. Je pak nutné eliminovat nežádoucí vedlejší produkty způsobu, neboť v mnoha zemích nejsou často přijatelné jako nečistoty v prostředcích pro změkčování látek z hlediska povolené přípustnosti.

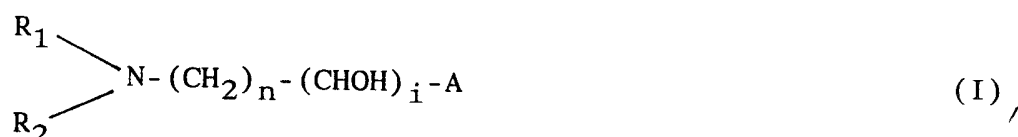
Kromě výsledných sloučenin změkčujících látky není známo o vedlejších produktech, že by měly změkčující účinky a proto mohou snižovat celkový účinek změkčování.

Průmyslová využitelnost

Látky podle tohoto vynálezu - kvarterní amonné estery - vyrobené podle zde uvedeného způsobu mají změkčující účinek na látky a tedy mají význam především pro textilní průmysl.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob, jímž se poskytuje terciární aminopolyol obecného vzorce I:



kde

R_1 a R_2 jsou nezávisle (C_1-C_8) alkyl nebo (C_1-C_8) aryl,

A je vodík nebo R_1 ,

R_3 a R_4 se liší a znamenají H nebo CH_3 ,

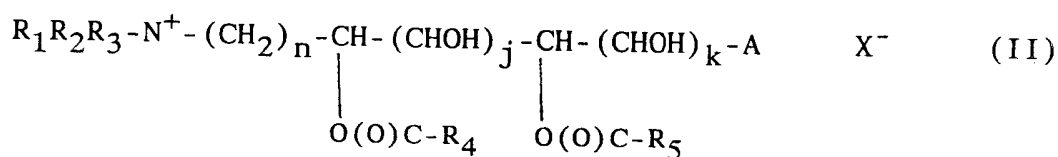
n je 1, 2, 3, 4, 5 nebo 6,

i je 2, 3, 4, 5 nebo 6,

i + n je méně než 9 pokud A je vodík, a

i + n je méně než 8 pokud A není vodík,

jako meziprodukt pro další esterifikaci a kⁿvarterizaci pro výrobu kⁿvarterizované amonné sloučeniny změkčující látky, přičemž tato sloučenina má obecný vzorec II:



kde R_1 , R_2 , n i, A jsou takové, jak je uvedeno u vzorce I,

R_3 je (C_1-C_8) -alkyl nebo (C_1-C_8) aryl,

j a k jsou nezávisle 1, 2, 3 nebo 4 a j + k = i - 2,

R_4 a R_5 jsou nezávisle $(C_{11}-C_{23})$ alkyl nebo $(C_{11}-C_{23})$ alkenyl, a

X je vhodný obojetný ion,

- a) reagováním halogen-CH₂-(C₂-C₈-alkyl) (1-3) epoxidu nebo (2-6) polyalkoholu s amoniakem a vodou vzniká primární polyol, a
- b) reduktivní alkylací výsledného primárního aminopolyolu s alifatickými nebo aromatickými (C₁-C₈)aldehydy nebo alifatickými di-aldehydy dochází ke vzniku terciárních aminopolyolů obecného vzorce I.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že i je 2, R₁, R₂ a R₃ jsou nezávisle (C₁-C₂)alkyl a A je vodík.
3. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený epoxid je epichlorhydrin nebo polyalkohol je α-chlorhydrin.
4. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při reduktivním alkylačním reduktivním kroku b) použije katalytické hydrogenační (palladium) nebo chemické redukční činidlo, s výhodou kyselina mravenčí.
5. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aldehydem v kroku b) je formaldehyd.