PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01F 17/00, 17/18, C07C 305/00, C11D 1/62, A61K 7/00, 9/00

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20964

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06098

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1997 (05.11.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 46 587.7 12. November 1996 (12.11.96) DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D–65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: PAPENFUHS, Bernd; Flurstrasse 17, D–84524 Neuöttingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: FATTY ALCOHOL SULFATES AND ALKYLETHERSULFATES WITH TRIALKYLAMMONIUM COUNTER–IONS AND WELL AS THEIR PRODUCTION AND USE

(54) Bezeichnung: FETTALKOHOLSULFATE UND ALKYLETHERSULFATE MIT TRIALKYLAMMONIUM–GEGENIONEN SOWIE IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to heavily foaming tenside complexes, which are produced by sulfating alcohol/trialkylamine mixtures in a one–pot method, wherein preferably a gaseous sulfur trioxide in diluted form has been used. The invention further relates to compositions containing known tensides and adequate solvents in addition to the tenside complexes, the latter being adequate for multiple uses, for example, for detergents and cosmetic formulations. In semifluorized form, they can be adequately used as emulsifiers for technical formulations.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft stark schäumende Tensid–Komplexe, die durch Sulfatierung von Alkohol/Trialkylamin–Mischungen in einem Eintopf–Verfahren hergestellt werden, wobei bevorzugt gasförmiges Schwefeltrioxid in verdünnter Form verwendet wird. Die Erfindung betrifft weiterhin Kompositionen, welche neben den Tensid–Komplexes bekannte Tenside und geeignete Lösungsmittel enthalten. Die Tensid–Komplexes eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen, zum Beispiel für Waschmittel und kosmetische Formulierungen. In teilfluorierter Form eignen sie sich besonders als Emulgatoren für technische Formulierungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Beschreibung

FETTALKOHOLSULFATE UND ALKYLETHERSULFATE MIT TRIALKYLAMMONIUM-GEGENIONEN SOWIE IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft neue Tenside mit hoher Oberflächenaktivität, welche aus einem Fettalkoholsulfat oder Alkylethersulfat und einem trialkylsubstituierten Ammoniumion bestehen. Die Erfindung umfaßt auch die Herstellung dieser Tenside und ihre Verwendung, womit auch die Verwendung in Kompositionen gemeint ist.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der nachstehend genannten Formeln I und II

$$[R^1NH(R^2)_2]^+ [R^3(OCH_2CH_2)_nOSO_3]^- \qquad (I)$$

worin bedeuten

R^1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R^3 eine Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, die weitgehend fluoriert sein kann, und

n eine Zahl von 0 bis 10,

$$[R^4\text{-}CO\text{-}NH(CH_2)_3\text{-}NH(R^5)_2]^+[R^6(OCH_2CH_2)_nOSO_3]^- \qquad (II)$$

worin bedeuten

R^4 eine Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R^6 eine Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, die weitgehend fluoriert sein kann, und

n eine Zahl von 0 bis 10.

Organische Sulfate, die lange hydrophobe Alkylgruppen enthalten, wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate oder sulfatierte Fettalkoholalkoxylate, stellen wirksame und vielseitig verwendbare anionische Tenside dar. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise aus den entsprechenden Alkoholen mit typischen Sulfatier-Reagentien wie Oleum, gasförmigem Schwefeltrioxid, SO_3/pyridin-Komplex oder Chlorsulfonsäure.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und II aus Mischungen der entsprechenden tertiären Amine und Alkohole in sehr guter Qualität erhält, indem man die Sulfatier-Reaktion in einem Fallfilmreaktor mit einem SO_3/Luft- (1 bis 10 Vol.-% SO_3) oder SO_3/Inertgas-Gemisch (beispielsweise Stickstoff) als sogenanntes "Eintopf"-Verfahren durchführt. Auf diese Weise kann die Reaktionswärme effizient abgeführt werden, und man erhält Produkte mit guter Farbqualität. Das Schwefeltrioxid wird durch Komplexbildung mit den verwendeten tertiären Aminen aktiviert, so daß die Sulfatierungsreaktion glatt und mit besonders guter Ausbeute verläuft.

Für spezielle Anwendungszwecke ist es natürlich generell möglich und unter Umständen auch sinnvoll, die obengenannten Ausgangsmischungen nur teilweise zu sulfatieren beziehungsweise Mischungen mit einem Unter- oder Überschuß des tertiären Amins einzusetzen. Der pH-Wert kann optional durch Zugabe von Säure oder Base eingestellt werden.

Aus US-A-5 441 541 ist es bekannt, daß Komplexe aus oberflächenaktiven Kationen und Anionen öligen Schmutz besser von Geweben entfernen als Kompositionen, welche dieselben oberflächenaktiven Kationen und Anionen enthalten, aber zusätzlich auch Gegenionen mit geringer Tensioaktivität (zum Beispiel Chlorid). Die

erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und II enthalten dagegen nur Kationen und Anionen mit hoher Tensioaktivität. Sie eignen sich allgemein als oberflächenaktive Verbindungen, insbesondere für Waschmittel, kosmetische, biochemische und medizinische Formulierungen. Der Einsatz auf diesen Gebieten wird durch die sehr gute Hautverträglichkeit (Hautmilde) nahegelegt, die bei in-vitro-Tests festgestellt wurde. Aufgrund des guten Netzvermögens und der guten Waschleistungen sind die erfindungsgemäßen Stoffe für den Einsatz als wesentliches Tensid (Haupttensid) in Waschmitteln prädestiniert.

Die erfindungsgemäßen Produkte der Formeln I und II lassen sich beliebig mit anderen Tensiden kombinieren, beispielsweise mit Alkali- oder Erdalkali-ethersulfaten auf Basis von Glykolmonoalkylethern oder entsprechenden Alkylsulfaten beziehungsweise Alkylsulfonaten. Die erfindungsgemäßen Tenside lösen sich in Wasser, niederen Alkoholen, niederen Glykolen oder einer Mischung dieser Lösungsmittel. Gleiches gilt für Kompositionen der Wirkstoffe gemäß den Formeln I und II mit geeigneten Cotensiden.

Fluorhaltige Tenside gemäß den Formeln I und II, in denen die Reste R^3 und R^6 Fluoralkylgruppen sind, setzen die Oberflächenspannung besonders stark herab. Sie ergeben in 0,1%iger Konzentration bei pH 7 sehr gute Werte im Ross-Miles-Schaumhöhe-Test und im Schlagschaum-Volumentest. Da noch keine toxikologischen Daten für fluorhaltige Verbindungen gemäß den Formeln I und II vorliegen, sollte ihre Anwendung noch auf technische Anwendungen in geschlossenen Systemen begrenzt werden.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Herstellung von Verbindungen der Formel I:

$[R^1NH(R^2)_2]^+ [R^3(OCH_2CH_2)_nOSO_3]^-$

Beispiel 1

$R^1 = C_{12}/_{14}H_{25}/_{29}$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_{12}/_{16}H_{25}/_{33}$, n = 0.

Eine homogene Mischung, bestehend aus 196,6 g (1,0 mol) eines $C_{12}/_{16}$-Fettalkohols und 228,8 g (1,0 mol) eines $C_{12}/_{14}$-Alkyldimethylamins, wird in einem Fallfilmreaktor (Reaktortemperatur 50°C) mit einem 2,2 Vol.-% SO_3 enthaltenden SO_3/Luft-Gemisch in einem Molverhältnis von 0,98 (SO_3 zu Amin) zur Reaktion gebracht. Die bei 45°C abfließende farblose Produktpaste mit einem pH-Wert von 5,7 (Messung in 1%iger wäßriger Lösung) enthält 93,5 % der erfindungsgemäßen Komplexverbindung (ermittelt durch potentiometrische Tensidtitration).

Beispiel 2

$R^1 = C_8H_{17}$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_{12}/_{14}H_{25}/_{29}$, n = 4.

Analog Beispiel 1 wird eine äquimolare Mischung der Komponenten (jeweils einem Mol entsprechen 160,0 g Dimethyloctylamin und 365,0 g LZ96-Oxethylat) in einem Fallfilmreaktor mit Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht.
Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist das bei 45°C dünnflüssige Produkt, das den erfindungsgemäßen Komplex zu 87,9 % enthält (potentiometrische Tensidtitration), noch gut rührbar (pH-Wert 6,3).

Beispiel 3

$R^1 = C_{12}/_{14}H_{25}/_{29}$ $R^2 = CH_3$, $R^3 = n\text{-}C_6F_{13}(CH_2)_2$, n = 0.

Analog Beispiel 1 wird eine äquimolare Mischung der Komponenten (jeweils einem Mol entsprechen 228,8 g Amin und 426,3 g des Perfluorhexylethanols ®Fluowet EA 600) in

einem Fallfilmreaktor mit Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht. Die abfließende hellbraune Produktpaste enthält 85,2 % der erfindungsgemäßen Komplexverbindung (ermittelt durch potentiometrische Tensidtitration).

Beispiel 4

$R^1 = C_{12/14}H_{25/29}$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_{6/12}F_{13/25}(CH_2)_2$, n = 6.

Analog Beispiel 1 wird eine äquimolare Mischung der Komponenten (jeweils einem Mol entsprechenden 228,8 g Amin und 660,0 g ®Fluowet OTN-Oxethylat), die in diesem Fall im Dosiergefäß gerührt werden muß, da sonst eine Auftrennung in zwei Phasen erfolgt, in einem Fallfilmreaktor mit Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht. Das austretende braune Sulfatierungsprodukt enthält 88,6 % der erfindungsgemäßen Komplexverbindung (ermittelt durch potentiometrische Tensidtitration).

Herstellung von Verbindungen der Formel II:

$[R^4\text{-}CO\text{-}NH(CH_2)_3\text{-}NH(R^5)_2]+ [R^6(OCH_2CH_2)_nOSO_3]^-$

Beispiel 5

$R^4 = C_{7/17}H_{15/35}$, $R^5 = CH_3$, $R^6 = C_{12/16}H_{25/33}$, n = 0.

Analog Beispiel 1 wird eine äquimolare Mischung der Komponenten (jeweils einem Mol entsprechen 300,3 g Amidamin und 196,6 g Fettalkohol) in einem Fallfilmreaktor mit Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht. Man erhält eine hochviskose hellbraune Produktpaste, die die Zielverbindung zu 92,4 % enthält (potentiometrische Tensidtitration); der pH-Wert beträgt 5,8.

Patentansprüche

1. Starkschäumende Tenside, gekennzeichnet durch die nachstehenden Formeln I und II

$[R^1NH(R^2)_2]^+ [R^3(OCH_2CH_2)_nOSO_3]^-$ (I)

worin bedeuten

R^1 einen C_6 bis C_{22}-Alkylrest,
R_2 einen C_1 bis C_4-Alkylrest,
R_3 einen C_6 bis C_{22}-Alkylrest, der weitgehend fluoriert sein kann, und
n eine Zahl von 0 bis 10,

$[R^4\text{-}CO\text{-}NH(CH_2)_3\text{-}NH(R^5)_2]^+ [R^6(OCH_2CH_2)_nOS0_3]^-$ (II)

worin bedeuten
R^4 einen C_6 bis C_{22}-Alkylrest,
R^5 einen C_1 bis C_4-Alkylrest,
R^6 einen C_6 bis C_{22}-Alkylrest, der weitgehend fluoriert sein kann, und
n eine Zahl von 0 bis 10.

2. Herstellung von Verbindungen der Formel I durch Umsetzung von Mischungen eines Amins der Formel $R^1N(R^2)_2$ und eines Alkohols der Formel $R^3(OCH_2CH_2)_n0H$ mit einem Sulfatierungsmittel aus der Gruppe Oleum, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure, wobei R^1, R^2, R^3 und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

3. Herstellung von Verbindungen der Formel II durch Umsetzung von Mischungen eines Amidamins der Formel R^4-CO-NH$(CH_2)_3$-NH$(R^5)_2$ und eines Alkohols der Formel $R^6(OCH_2CH_2)_n0H$ mit einem Sulfatierungsmittel aus der Gruppe Oleum, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure, wobei R^4, R^5, R_6 und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und II gemäß den Ansprüchen 2 und 3, wobei gasförmiges Schwefeltrioxid verwendet wird, gegebenenfalls in Mischung mit Luft oder einem Inertgas.

5. Verwendung von Verbindungen der Formeln I und/oder II als Wirkstoff in Waschmitteln, Reinigungsmitteln, Pflanzenschutzpräparaten und kosmetischen Formulierungen.

6. Kompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf die Komposition, von mindestens einer Verbindung gemäß Anspruch 1.

7. Kompositionen gemäß Anspruch 6, welche zusätzlich zu einem Tensid gemäß Anspruch 1 mindestens ein Cotensid aus der Gruppe der kationischen, nichtionischen, amphoteren und/oder anionischen Tenside enthalten.

8. Kompositionen gemäß den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe Wasser, niedere Alkohole, niedere Glykole oder einer Mischung davon enthalten.