



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 668 266 A5

⑤ Int. Cl.4: C 11 D 1/29  
A 61 K 7/075

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑲ Gesuchsnummer: 12/87

⑲ Inhaber:  
Sandoz AG, Basel

⑳ Anmeldungsdatum: 05.01.1987

㉓ Priorität(en): 15.01.1986 US 819181

㉔ Patent erteilt: 15.12.1988

④ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.12.1988

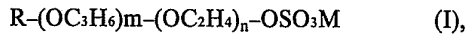
⑦ Erfinder:  
Casciani, Robert V., Matthews/NC (US)  
Latella, Anthony, Flanders/NJ (US)

⑤ **Tensid-Gemische.**

⑦ Neue aliphatische, sulfatierte Blockpolymerisations-  
äther, worin die aliphatische Komponente hauptsäch-  
lich aus verzweigtem 1-Decyl besteht, sind ausgezeichnete  
oberflächenaktive Substanzen. Sie finden vor allem Ver-  
wendung bei der Herstellung von Haarwaschmitteln.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Tensid-Gemische der Formel I



worin

R ein Gemisch von endständig gebundenen aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen ist, von denen mindestens 70 Molprozent verzweigtes 1-Decyl, der Rest 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische Reste,

m eine Zahl von 2 bis 13,

n eine Zahl von 6 bis 15 und

M ein Kation bedeuten.

2. Tensid-Gemische der Formel I, gemäss Anspruch 1,

worin

R mindestens 90 Molprozent verzweigtes 1-Decyl,

m 3 bis 12,

n 6 bis 13 und

M ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1-4</sub>-alkylammonium oder Mono-, Di- oder Tri-alkanol-C<sub>2-4</sub>-ammonium bedeuten.

3. Tensid-Gemische der Formel I, gemäss Anspruch 1,

worin

R mindestens 95 Molprozent verzweigtes 1-Decyl,

m 3 bis 10,

n 6 bis 12 und

M ein Kation aus der Gruppe Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1-4</sub>-alkylammonium oder Mono-, Di- oder Tri-C<sub>2-4</sub>-alkanolammonium bedeuten.

4. Tensid-Gemische der Formel I, gemäss Anspruch 1,

worin

R mindestens 95 Molprozent verzweigtes 1-Decyl, davon

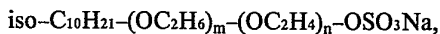
in der Hauptsache Trimethyl-1-heptyl,

m 3 bis 9,

n 8 bis 12 und

M ein Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C<sub>2-4</sub>-alkanolammoniumion bedeuten.

5. Die Tensid-Gemische gemäss Anspruch 4 der Formel



worin

m = 6 und n = 12,

m = 3 und n = 9,

m = 3 und n = 6,

m = 6 und n = 6 oder

m = 9 und n = 9 bedeuten.

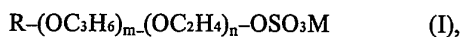
6. Haarwaschmittel, das als hauptsächliche Tensid-Komponente 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Verbindungsgemisches gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.

7. Haarwaschmittel gemäss Anspruch 6, mit 5 bis 40, insbesondere 10 bis 30% eines Tensid-Gemisches der Formel I.

## BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Gemische oberflächenaktiver Verbindungen, die insbesondere bei der Herstellung von Haarwaschmitteln Verwendung finden.

Die neuen Verbindungsgemische entsprechen der Formel I



worin

R ein Gemisch von endständig gebundenen aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen ist, von denen mindestens 70 Mol-

2

Kohlenwasserstoffgruppen ist, von denen mindestens 70 Molprozent verzweigtes 1-Decyl, der Rest 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische Reste,

m eine Zahl von 2 bis 13,

n eine Zahl von 6 bis 15 und

M ein Kation bedeuten.

Bevorzugt sind die Gemische der Formel I, worin

R mindestens 90 Molprozent verzweigtes 1-Decyl,

m 3 bis 12,

10 n 6 bis 13 und

M ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1-4</sub>-alkylammonium oder Mono-, Di- oder Tri-alkanol-C<sub>2-4</sub>-ammonium bedeuten.

Besonders bevorzugt sind die Gemische der Formel I,

15 worin

R mindestens 95 Molprozent verzweigtes 1-Decyl,

m 3 bis 10,

n 6 bis 12 und

M ein Kation aus der Gruppe Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C<sub>1-4</sub>-alkylammonium oder Mono-, Di- oder Tri-C<sub>2-4</sub>-alkanolammonium bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind die Gemische der Formel I,

worin

25 R mindestens 95 Molprozent verzweigtes 1-Decyl, davon

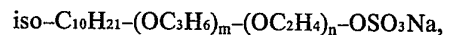
in der Hauptsache Trimethyl-1-heptyl,

m 3 bis 9,

n 8 bis 12 und

M ein Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C<sub>2-4</sub>-alkanolammonium bedeuten.

30 Unter diesen Verbindungen sind wieder diejenigen der Formel



35 worin

m = 6 und n = 12,

m = 3 und n = 9,

m = 3 und n = 6,

m = 6 und n = 6 oder

40 m = 9 und n = 9 bedeuten, besonders bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel I können auf eine dem

Fachmann geläufige Weise hergestellt werden, z. B. durch

Propoxylierung eines Alkohols der Formel R-OH und

anschliessende Äthoxylierung, Sulfatierung und Neutralisa-

45 tion.

Die Alkoxylierungen werden im allgemeinen in Gegen-

wart eines Katalysators, z. B. einem Alkalimetallhydroxid

oder Erdalkalimetalloxid, durchgeführt. Es ist oft von Vorteil,

die Alkoxylierung in Gegenwart einer reduzierend wirkenden

50 Verbindung, z. B. Natriumborhydrid durchzuführen, um über-

mässige Verfärbungen der Reaktionsmasse zu verhindern.

Zur Propoxylierung wird die berechnete Menge Propylen-

oxid in das den Alkohol R-OH enthaltende Druckgefäss

gegeben und bis zur Druckkonstanz reagieren gelassen, wor-

55 auf die berechnete Menge Äthylenoxid zugefügt und eben-

falls bis zur Druckkonstanz reagieren gelassen wird. Schliess-

lich wird das Alkoxylierungsprodukt mit einer schwachen

Säure, z. B. Essigsäure versetzt, um den basische Katalysator

zu neutralisieren.

60 Durch die Alkoxylierung wird ein mittlerer Alkoxylie-

rungsgrad erreicht, das heisst, dass nicht jedes Molekül der

Formel I exakt die gleiche Anzahl Propylenoxid- und Äthy-

lenoxidreste enthält. Solange der mittlere Alkoxylierungsgrad

in den angegebenen Grenzen für m und n liegt, sind statisti-

65 sche Schwankungen für die Eigenschaften der resultierenden

Tenside nicht von Bedeutung. Die Alkoxylierungen werden

analog zu bekannten Arbeitsweisen bezüglich Temperatur

und Druck, und vorzugsweise unter wasserfreien Bedingun-

gen durchgeführt. Die erhaltenen Alkylpolyalkoxide werden dann auf bekannte Weise z. B. mit Schwefelsäure, Sulfaminsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid sulfatiert (verestert) und mit einem geeigneten Mittel (gemäß M) neutralisiert. Chlorsulfonsäure hat sich als ein sehr geeignetes Sulfatierungsmittel erwiesen. Die Sulfatierung erfolgt vorzugsweise nach Trocknung des Ätheralkohol-Zwischenprodukts durch Anlegen eines Vakuums, und unter Sauerstoff-Ausschluss (Spülen mit Stickstoff vor dem Evakuieren), wobei die Chlorsulfonsäure bei Normaldruck, unter Stickstoffatmosphäre in etwa 10 bis 20 molprozentigem Überschuss zudosiert wird. Die Reaktionstemperatur soll dabei 35 °C nicht übersteigen, was durch vorsichtiges Zudosieren leicht eingehalten werden kann. Nach beendeter Zugabe der Chlorsulfonsäure wird noch 1½ bis 2 Stunden ausreagieren gelassen, worauf die Reaktionsmasse auf Eis ausgeladen und z. B. mit Natriumhydroxid auf pH 6,5 bis 7 neutralisiert wird.

Die neuen Verbindungen der Formel I sind ausgezeichnete oberflächenaktive Mittel, die z. B. als Emulgatoren, Dispergatoren, Waschmittel, oder Netzmittel in der Textil-, Leder-, Papier-, Lack-, Kosmetik- und Gummiindustrie verwendet werden können. Sie können auch als Emulgatoren bei der Herstellung von Insektiziden und agrochemischen Mitteln, als Additive bei Erdölprodukten, hydraulischen Flüssigkeiten, Schmiermitteln, in der Photoindustrie und in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden.

Die Äthersulfate der vorliegenden Erfindung sind speziell geeignet als Netzmittel in Haarwaschmittel-Kompositionen. Hier dienen sie nicht nur um die Reinigungswirkung und Schaumeigenschaften zu verbessern, sondern auch um Reizungen der Kopfhaut und Augen zu verhindern; sie ermöglichen also die Herstellung extrem milder Haarwaschmittel mit ausgezeichneter Haut-Verträglichkeit.

Die Haarwaschmittel enthalten zwischen etwa 5 und 50 Gewichtsprozent Äthersulfate der Formel I, vorzugsweise enthalten sie zwischen etwa 5 und 40, insbesondere zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent eines solchen Verbindungsgemisches. Die erfindungsgemässen Äthersulfate können die üblicherweise in Haarwaschmitteln verwendeten Netzmittel vollständig oder auch nur teilweise ersetzen. Vorzugsweise enthalten die Haarwaschmittel neben den Verbindungen der Formel I keine weiteren Tenside mehr.

Die Haarwaschmittel können neben den Verbindungen der Formel I noch weitere Zusätze enthalten, z. B. Fettalkanolamide zur verstärkten Schaumbildung und Schaumstabilisierung sowie zur Sicherstellung einer für kosmetische Zwecke brauchbaren Viskosität. Ein geeignetes Monoalkanolamid ist z. B. Kokosmonoäthanolamid, geeignete Dialkanolamide sind z. B. Lauryldiäthanolamid und Kokosdiäthanolamid.

Auch Konditionierungsmittel können dem Haarwaschmittel zugefügt werden, z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen wie Dimethyl-di-stearyl-ammoniumchlorid und kationische Polymere, z. B. Cartaretin F 23 (Sandoz AG) und Polymer JR (Union Carbide). Solche Zusätze verbessern die Verträglichkeit und Behandlung mit beschädigtem Haar und vermindern statische Aufladung des nach dem Waschen getrockneten Haares.

Um den Glanz des gewaschenen Haares zu verbessern, kann dem Haarwaschmittel ein Öl beigemischt werden, beispielsweise ein Silikonöl (Dimethylpolysiloxan oder ein anderes, handelsübliches Polysiloxan), Olivenöl oder ein leichtes Mineralöl.

Der Wassergehalt der Haarwaschmittel-Komposition hängt von der gewünschten Konsistenz des Endprodukts ab: zähflüssend, Lotion oder Gelartig. Zur Korrektur der Viskosität kann auch ein anorganisches Salz, z. B. Natriumchlorid, zugefügt werden. Weitere mögliche Zusätze sind z. B. Duft-

stoffe, ungiftige Farbstoffe, Konservierungsmittel, Lichtschutzmittel und Anti-Schuppenmittel.

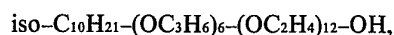
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

10 Herstellung von iso-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>6</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>12</sub>-O-SO<sub>3</sub>Na.  
327 Teile im Handel erhältlicher Decylalkohol (ein Mischung primärer aliphatischer Alkohole mit 90 Mol-% verzweigtem 1-Decanol, Siedetemperatur von 216 bis 223°, Viskosität bis 20° 22,5 Centistoke (10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>), von Exxon Cem.  
15 Co.), 6,5 Teile Kaliumhydroxid und 0,21 Teile Natriumborhydrid werden unter Rühren zweimal auf 60 mbar evakuiert und bei 60° mit Stickstoff entlüftet. Dann wird auf 66 mbar evakuiert, unter Rühren auf 155° erhitzt und langsam 720 Teile Propylenoxid eingeleitet, so dass der Druck im Reaktionsgefäss  
20 langsam Atmosphärendruck erreicht.

Man lässt ausreagieren bis der Druck im Reaktionsgefäss 30 Minuten auf einem konstanten Wert bleibt.

Man kühlt auf 60°; evakuiert und spült zweimal mit Stickstoff, evakuiert wieder auf 66 mbar und fügt unter den oben  
25 angegebenen Bedingungen 1092 Teile Äthylenoxid zu, lässt nachreagieren, kühlt auf 120°, evakuiert mindestens eine Stunde auf etwa 60 mbar, um überschüssiges Äthylenoxid zu entfernen, kühlt auf 60°, fügt Stickstoff bis zum Atmosphärendruck zu, neutralisiert mit 6,3 Teilen Eisessig und erhält so  
30 eine durchsichtige hellgelbe Flüssigkeit der Formel



die beim Abkühlen erst milchig weiss wird und schliesslich  
35 einen weissen Niederschlag abscheidet.

258,8 Teile des so erhaltenen Produkts werden 10 Minuten im Stickstoff gespült, unter Vakuum gesetzt, auf 60° erhitzt (um eventuell vorhandenes Wasser zu entfernen), wieder auf Raumtemperatur gekühlt, unter Rühren langsam mit  
40 40 Teilen Chlorsulfonsäure versetzt, wobei sich die Temperatur zwischen 30 und 35° bewegen sollte, weitere 90 Minuten gerührt, die erhaltene Masse auf Eis ausgeladen und mit einer 50%igen Lösung von Natronlauge auf pH 7 bis 7,5 neutralisiert. Man fügt dann soviel Wasser zu, dass eine 40- bis 50%  
45 ige Mischung entsteht.

#### Beispiel 2

50 Nach der Vorschrift des 1. Beispiels können, mit entsprechend berechneten Mengen, Propylenoxid und Äthylenoxid die Verbindnungsgemische der folgenden Formeln hergestellt werden.

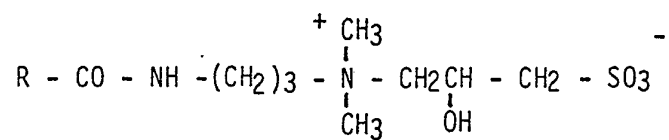
- 55 a) iso-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>9</sub>-OSO<sub>3</sub>Na,  
b) iso-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-OSO<sub>3</sub>Na,  
60 c) iso-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>6</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-OSO<sub>3</sub>Na und  
d) iso-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>9</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>9</sub>-SO<sub>3</sub>Na.

#### Beispiel 3

65 Typische Haarwaschmittelkonzentrationen sind wie folgt zusammengesetzt (prozentuale Zusammensetzung)

	A	B	C
Verbindungsgemisch aus Bsp. 1 (41,7% Aktivsubstanz)	32,0	40,0	-
Verbindungsgemisch aus Bsp. 2 (40,7% Aktivsubstanz)	-	-	35,0
Laurylamid-diäthanolamin	6,0	2,0	5,0
Sulfobetain* (45% Aktivsubstanz, Handelsname «Sultaine»)	-	6,0	-
Farbstoff	0,2	0,2	0,2
Duftstoff	0,2	0,2	0,2
Wasser	61,6	51,6	59,4
pH (mit Zitronensäure oder NaOH eingestellt)	6,0	6,0	7,0

\*Formel



R-CO- = Rest der Cocossäure