

CH 678 528 A5



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 678 528 A5

51 Int. Cl.⁵: C 07 C 235/10
A 61 K 7/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

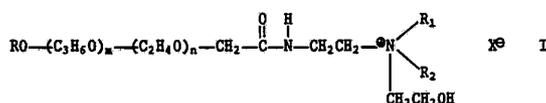
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT** A5

21 Gesuchsnummer: 4235/89	73 Inhaber: Sandoz AG, Basel
22 Anmeldungsdatum: 27.11.1989	
30 Priorität(en): 30.11.1988 US 278070	
24 Patent erteilt: 30.09.1991	
45 Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1991	72 Erfinder: Casciani, Robert V., Charlotte/NC (US)

54 **Alkylenoxid-haltige amphotere Tenside.**

57 Neue alkylenoxid-haltige amphotere Verbindungen entsprechen der Formel I,



worin die Variablen wie in Anspruch 1 definiert sind, und werden als oberflächenaktive Mittel verwendet. Die amphoteren Verbindungen sind insbesondere geeignet für die Anwendung im Bereich Kosmetik und sonstige Toilettenartikel, wie z.B. als Tenside in Haarwaschmitteln.

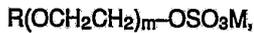
Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von oberflächenaktiven Mitteln. Besonders betrifft sie bestimmte alkylenoxid-haltige amphotere Verbindungen und deren Verwendung als oberflächenaktive Mittel in einem breitgestreuten Produktbereich. Die amphoteren Verbindungen sind besonders geeignet zur Anwendung für Kosmetik- und sonstige Toilettenartikel, z.B. als Tenside in Haarwaschmittel-Zusammenstellungen.

Einem Fachmann auf diesem Gebiet ist hinreichend bekannt, dass für die Formulierung von Shampoo-Zusammenstellungen für menschliches Haar vielerlei Aspekte in ganz spezieller Weise zu berücksichtigen sind, nämlich Reinigungskraft, Schaumwirkung, Milde etc. Zumeist wird dabei ein Tensid in erster Linie auf Basis seiner Reinigungswirkung ausgewählt, und das auf Kosten eines ernstzunehmenden Kompromisses, was das Gesamtprodukt-Verhalten anbelangt.

In der Vergangenheit wurden Haarwaschmittel auf Seifenbasis angewendet. Diese hatten den Nachteil, dass sie durch Ablagerung von Kalk- und Magnesiumseife, insbesondere in hartem Wasser, die Haare stumpf und glanzlos machten. Hinzukam, dass solche Ablagerungen die Schaumwirkung des jeweiligen Shampoos in beträchtlicher Weise reduzierten. Angesichts dieser Probleme wurde versucht, diese nachteiligen Wirkungen dadurch zu beseitigen, dass man die bisher verwendete Seife teilweise durch synthetische organische Tenside wie übliche Sulfate und Sulfonate ersetzte. Jedoch scheinen diese Haarwaschmittel auf Basis einer Mischung von synthetischen Tensiden und Seife unzulänglich zu sein, sie bieten kaum Vorteilhaftes in bezug auf die vom Verbraucher gestellten Anforderungen. Werden solche Mittel beispielsweise mit Calciumionen aus dem Wasser zusammengebracht, so müssen die sich bildenden Kalkseifen mittels des synthetischen Tensids dispergiert werden. Wenn derartige Ionen anwesend sind, geht folglich nicht nur ein Teil der Seife für die Bindung des Calciums verloren, sondern es wird auch ein Teil des synthetischen Tensids als Dispergiermittel für die gebildete Kalkseife verbraucht und verliert dabei zum gewissen Grad an Reinigungskraft. Zu bedenken ist auch, dass selbst professionell zum Haare Waschen normalerweise Leitungswasser verwendet wird.

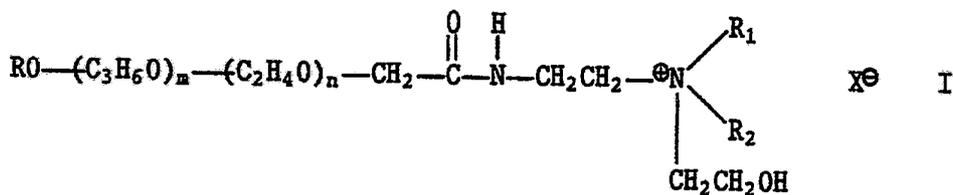
In neuerer Zeit wurden nun Haarwaschmittel entwickelt, die als wesentliche Reinigungskomponente ausschliesslich ein synthetisches Tensid oder eine Mischung davon enthalten. Wenn auch diese Zubereitungen annehmbare Wasch- und Schaumeigenschaften besitzen, so scheint doch die Gegenwart von synthetischem Tensid das Reizpotential des Shampoos zu erhöhen, wodurch das Mittel vom Standpunkt der Milde aus gesehen nicht länger vertretbar ist. Um dieses erhöhte Unverträglichkeitspotential des auf synthetischem Tensid basierenden Haarwaschmittels in den Griff zu bekommen, wurde das eingesetzte synthetische Tensid weiter modifiziert; beispielsweise wurde in dem höher-Alkyl-äthersulfat der Formel



worin R für C₁₀-C₁₅Alkyl, m für eine Zahl von 1-3 und M für ein Kation stehen, die Zahl der vorhandenen Äthylenoxygruppen erhöht. Doch hat diese Veränderung, wenn sie auch zu einem gewissen Mass das Reizpotential abschwächt, eine nachteilige Wirkung auf die Schaumeigenschaften.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von alkylenoxid-haltigen amphoteren Tensiden, die insbesondere im kosmetischen Bereich anwendbar sind. Diese oberflächenaktiven Mittel können als wesentlicher Bestandteil für Haarwaschmittel-Zubereitungen eingesetzt werden und besitzen hier ausgezeichnete Wasch- und Schaumeigenschaften. Ausserdem zeigen die amphoteren Tenside eine hohe Salzverträglichkeit, wodurch es möglich ist, sie in hochaktiver Form bei niedriger Viskosität einzusetzen.

Die amphoteren Verbindungen entsprechen der Formel I,



worin

R für C₆-C₂₂Alkyl, das linear oder verzweigt ist, oder die Gruppe R₃-C₆H₄-, worin R₃ lineares oder verzweigtes C₆-C₁₆Alkyl bedeutet;

R₁ für -CH₂COOM, worin M Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Mono-, Di- und Tri-C₂-C₄alkanolammonium und Mono-, Di-, Tri- und Tetra-C₁-C₄alkylammonium bedeutet;

R₂ für Wasserstoff oder -CH₂COOM, worin M wie oben definiert ist;

m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;

n für eine Zahl von 2 bis 15; und
 X^\ominus für ein Anion stehen.

Die in Formel I gegebene Ammoniumsalz-Struktur stellt eine mögliche ionische Anordnung dar. Es ist jedoch klar, dass die in wässriger Lösung stattfindende Solvatisierung der einzelnen Ionen zu einer Gleichgewichtsbedingung führt, bei welcher auch eine zwitterionische Form existiert mit den solvatisierten Ionen M^\oplus_s und X^\ominus_s entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema:



R als lineares oder verzweigtes Alkyl enthält bevorzugt 8 bis 20 C-Atome, mehr bevorzugt 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 C-Atome.

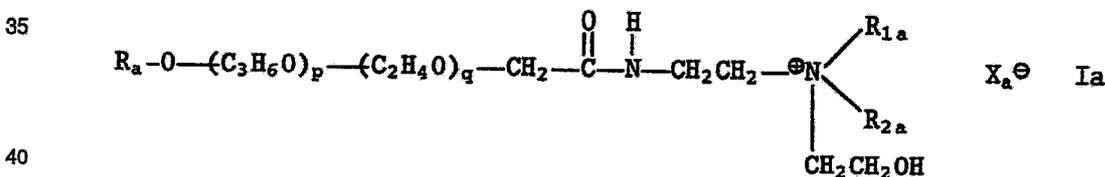
Stellt R die Gruppe $R_3-C_6H_4-$ dar, so enthält der R_3 -Anteil bevorzugt 6 bis 14 C-Atome, mehr bevorzugt 8 bis 12 und insbesondere bevorzugt 9 bis 12 C-Atome.

In der für M definierten C_2-C_4 Hydroxyalkylgruppe befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem anderen als dem α -Kohlenstoffatom. Enthält M mehr als eine C_2-C_4 Hydroxyalkyl- oder C_1-C_4 Alkylgruppe, so können diese gleich oder verschieden sein, sind aber vorzugsweise gleich. Zweckmässig enthält M nicht mehr als zwei tertiäre Butylgruppen. Bevorzugte Alkalimetalle als M sind Lithium, Kalium und Natrium, bevorzugte Erdalkalimetalle sind Magnesium, Calcium, Barium und Strontium.

Die Variable m steht bevorzugt für 0 oder eine Zahl von 1 bis 5, mehr bevorzugt für 0 oder eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere bevorzugt für 0 oder eine Zahl von 1 bis 2.

Die Variable n bedeutet bevorzugt eine Zahl von 2 bis 12, mehr bevorzugt eine Zahl von 3 bis 10 und noch mehr bevorzugt eine Zahl von 4 bis 9. Die Variablen m und n, ebenso wie die unten definierten Indices p, q, r, t, u und v, stellen Durchschnittswerte dar. Es ist dabei jedoch klar, dass diese Indices für jede Einzelverbindung ganze Zahlen darstellen. Das Anion X^\ominus steht bevorzugt für Halogenid, weiter bevorzugt für Chlorid oder Bromid, insbesondere für Chlorid.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel Ia,



worin

R_a für C_8-C_{20} Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist, oder die Gruppe $R_{3a}-C_6H_4-$, worin R_{3a} geradkettiges oder verzweigtes C_6-C_{14} Alkyl bedeutet;

R_{1a} für $-CH_2COOM_a$, worin M_a Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall, Erdalkalimetall und Ammonium bedeutet;

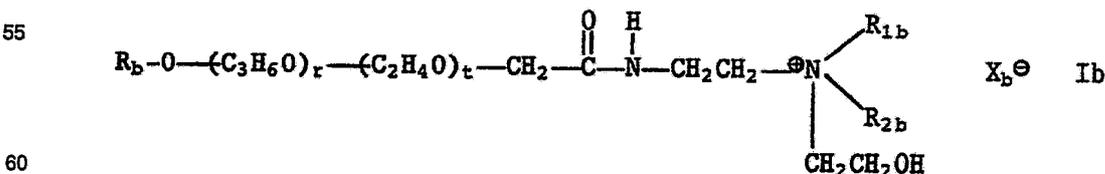
R_{2a} für Wasserstoff oder $-CH_2COOM_a$, worin M_a wie oben definiert ist;

p für 0 oder eine Zahl von 1 bis 5,

q für eine Zahl von 2 bis 12; und

X_a^\ominus für ein Halogenid stehen.

Mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ib,



worin

R_b für $C_{10}-C_{20}$ Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist, oder die Gruppe $R_{3b}-C_6H_4-$, worin R_{3b} geradkettiges oder verzweigtes C_8-C_{12} Alkyl bedeutet;

R_{1b} für -CH₂COOM_b, worin M_b Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall und Ammonium bedeutet;

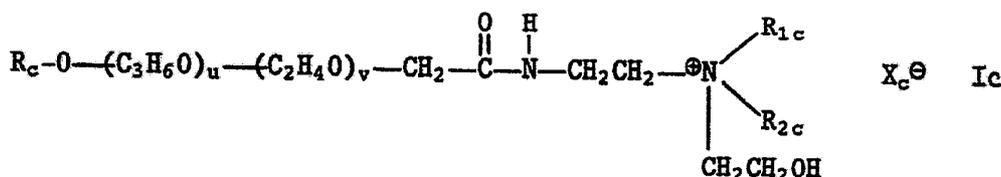
R_{2b} für Wasserstoff oder -CH₂COOM_b, worin M_b wie oben definiert ist;

r für 0 oder eine Zahl von 1 bis 3;

t für eine Zahl von 3 bis 10; und

X_b[⊖] für Chlorid oder Bromid stehen.

Noch mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ic,



worin

R_c für C₁₂-C₁₈Alkyl, das linear oder verzweigt ist, oder die Gruppe R_{3c}-C₆H₄-, worin R_{3c} lineares oder verzweigtes C₉-C₁₂Alkyl bedeutet;

R_{1c} für -CH₂COOM_c, worin M_c Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet;

R_{2c} für Wasserstoff oder -CH₂COOM_c, worin M_c wie oben definiert ist;

u für 0 oder eine Zahl von 1 bis 2;

v für eine Zahl von 4 bis 9; und

X_c[⊖] für Chlorid stehen.

Erfindungsgemäss umfasst sind auch die Gemische von Verbindungen der Formel I, Ia, Ib oder Ic.

Geeignete Alkohole als Ausgangsstoffe für die Herstellung oder Verbindungen der Formel I sind geradkettige oder verzweigte primäre Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; typische Vertreter mit verzweigter Alkylkette sind Isodecyl- und Isostearylalkohol. Es können auch Alkoholgemische verwendet werden, wie sie im allgemeinen im Handel erhältlich sind und zwar in Form von Mischungen aus mehreren Alkoholen. Als spezifische Beispiele zu nennen sind eine Mischung aus C₁₂-C₁₅-geradkettigen Alkoholen, wie sie von Union Carbide im Handel ist; eine Mischung aus hauptsächlich C₁₂-C₁₅-geradkettigen Alkoholen mit 20% verzweigtem Anteil, wie sie von Shell Chemical Co. im Handel erhältlich ist; sowie eine Mischung von Alkoholen, die mindestens 70 Mol-% an verzweigten 1-Dekanolen beinhaltet und von Exxon Chemical Co. zu erhalten ist. Wenn solche Alkoholgemische eingesetzt werden, so stellt die angegebene Kohlenstoffzahl einen Durchschnittswert dar, der durch Gaschromatographie-Analyse oder durch Bestimmung der Hydroxylzahl ermittelt werden kann.

Geeignet als Ausgangsverbindungen sind auch geradkettige oder verzweigte Alkylphenole, die im Alkylteil 6-16 C-Atome tragen. Typische Beispiele von Alkylphenolen mit linearem Alkylrest sind n-Hexylphenol, n-Decylphenol, n-Dodecylphenol, n-Tetradecylphenol, usw.; Vertreter mit verzweigter Alkylkonfiguration sind i-Oktylphenol und verzweigtes Nonylphenol.

Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon werden nach an sich üblichen Methoden hergestellt. Sie können durch Carboxyalkylierung des Adduktes, wie es durch Propoxylierung und/oder Äthoxylierung eines geradkettigen oder verzweigten primären Alkohols mit 6-22 C-Atomen oder eines geradkettigen oder verzweigten Alkylphenols mit 6-16 C-Atomen im Alkylteil erhalten wird, Kondensation mit einem geeigneten Amin und anschliessende Carboxyalkylierung des Amidoamin-Zwischenproduktes hergestellt werden, wobei eine Verbindung der Formel I resultiert, worin R₂ für Wasserstoff steht. Durch weitere Carboxyalkylierung der so erhaltenen Verbindung wird eine Verbindung der Formel I hergestellt, worin R₂ für -CH₂COOM steht.

Die Alkoxylierungen werden im allgemeinen in Gegenwart eines alkalischen Katalysators, z.B. von Alkalimetallhydroxiden, Natriumäthoxid, Natriummethoxid, Alkalimetallacetaten und Dimethylamin, oder Gemischen davon, durchgeführt. Bevorzugt wird Natrium- oder Kaliumhydroxid verwendet und zwar in einer Menge von 0,2-1%, vorzugsweise von 0,3-0,75% bezogen auf das Gewicht des Gesamt-Reaktionsgemisches.

Es ist von Vorteil, dem zu alkoxylierenden Alkohol oder einem Gemisch davon bzw. dem Alkylphenol ein Reduktionsmittel zuzusetzen, um Verfärbungen der Reaktionsprodukte auf ein Minimum herabzusetzen. Als geeignete Reduktionsmittel können Natriumborhydrid, Lithium-aluminiumhydrid und Diboran, vorzugsweise Natriumborhydrid dienen.

Wenn ein zuerst polypropoxylierter und darauf polyäthoxylierter Alkohol oder Alkylphenol eingesetzt werden soll, so wird zunächst die berechnete Menge an Propylenoxid, die nötig ist, um den gewünschten Propoxylierungsgrad zu erreichen, zugefügt und so lange reagieren gelassen, bis das Propylenoxid verbraucht ist, was sich durch Abfall des Reaktionsdruckes bemerkbar macht. In analoger Weise wird zur Vervollständigung der Alkoxylierungsreaktion mit der berechneten Menge an Äthylenoxid versetzt. Für gewöhnlich wird das alkoxylierte Produkt mit einer schwachen Säure, beispielsweise mit Eisessig, nachbehandelt, um alle Spuren an basischem Katalysator zu neutralisieren.

Jeder einzelne Alkoxylierungsschritt dient dazu, eine gewünschte durchschnittliche Anzahl an Alkylenoxeinheiten pro Alkohol- oder Alkylphenol-Molekül einzuführen. So wird beispielsweise bei der eingangs stattfindenden Umsetzung mit Propylenoxid an jedem Molekül Alkohol oder Alkylphenol die Addition bewirkt. Es kann aber auch sein, dass einzelne Alkohol- oder Alkylphenol-Moleküle sich mit mehr als m Mol Propylenoxid, und einzelne mit weniger als m Mol Propylenoxid umsetzen. Im allgemeinen liegen jedoch pro Einzelmolekül nicht mehr als 20 Propylenoxyeinheiten und nicht mehr als 25 Äthylenoxyeinheiten vor. Dabei ist die Zahl an Alkylenoxyeinheiten pro Einzelmolekül nicht kritisch, solange nur der Mittelwert für jeden Block innerhalb der für m und n festgesetzten Begrenzungswerte ist, wobei dieser Mittelwert als Durchschnittswert keine ganze Zahl darstellen muss.

Jede Alkoxylierung wird bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck durchgeführt. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen zwischen 120° und 220°C, bevorzugt zwischen 130° und 180°C, und insbesondere zwischen 140° und 160°C. Ein geeigneter Reaktionsdruck wird dadurch erzielt, dass das Reaktionsgefäß mit der benötigten Menge an Propylenoxid oder Äthylenoxid, die beide bei der beabsichtigten Reaktionstemperatur einen hohen Dampfdruck aufweisen, beschickt wird. Der jeweils herrschende Druck ist ein Mass dafür, wie weit die Reaktion fortgeschritten ist; wird kein Druckabfall mehr festgestellt, so kann die Alkoxylierung als beendet angesehen werden.

Um optimale Ausbeuten zu erreichen, ist es wünschenswert, die Alkoxylierung unter möglichst feuchtigkeitsfreien Bedingungen durchzuführen und Nebenreaktionen zu vermeiden, bei denen Wasser gebildet wird. Um das Reaktionsgefäß und die Zuleitungen vor der Beschickung zu trocknen, können diese mit einem trockenen, sauerstoff-freien Gas, z.B. mit Stickstoff durchgespült werden. Der verwendete Katalysator sollte möglichst wasserfrei sein; und auch das Propylenoxid und Äthylenoxid sollten vor dem Einsatz gereinigt werden, um Spuren von Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen, die bei Nebenreaktionen Wasser bilden können, zu entfernen. Das resultierende Alkyl- oder Alkaryl-polyalkoxylen-Zwischenprodukt wird dann mittels der Williamson-Synthese carboxymethyliert, dabei wird das Produkt mit Chlor- oder Bromessigsäure oder einem Salz davon in Anwesenheit einer starken Base, wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat usw., umgesetzt, oder durch katalytische Oxidation. Solche Reaktionen laufen für gewöhnlich nicht vollständig ab, so dass das Reaktionsprodukt geringe Mengen an nicht carboxymethyliertem Alkyl- oder Alkaryl-polyalkoxid enthalten kann. Obwohl es Methoden gibt, dieses nicht carboxymethylierte Material abzutrennen, wie auch sicherzustellen, dass die Carboxymethylierung im wesentlichen vollständig abgelaufen ist, so sind diese im allgemeinen doch sehr langwierig und kostspielig. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass geringe Mengen an nicht carboxymethyliertem Produkt nicht stören und sogar vorteilhaft sein können. Im Hinblick auf den vollständigen Verlauf der Carboxymethylierung ist der Weg via Williamson-Synthese bevorzugt.

Die Amidoäthylamin-Zwischenprodukte können über eine Kondensationsreaktion hergestellt werden. Dabei werden die Alkyl- oder Alkylphenyl-polyoxyalkylen-Carbonsäure und das entsprechende Amin, z.B. 2-Aminoäthyläthanolamin, in ungefähr äquimolaren Mengenverhältnissen bei erhöhten Temperaturen zwischen 100° und 220°C und reduziertem Druck miteinander umgesetzt und das sich bildende Wasser entfernt.

Die Kondensation kann aber auch so durchgeführt werden, dass man einen nieder-Alkylester der Alkyl- oder Alkylphenylpolyoxyalkylen-carbonsäure, z.B. den Methyl-, Äthyl-, Isopropylester etc., oder ein Halogenid mit dem entsprechenden Amin in etwa äquimolaren Mengen bei einer Temperatur im Bereich von 50°–150°C umsetzt. Beispielsweise kann der entsprechende Isopropylester verwendet werden, wobei Isopropylalkohol freigesetzt wird.

Wenn das entsprechende Carbonsäurehalogenid verwendet wird, ist die Umsetzung im Molverhältnis 0,45–1,10 an Carbonsäurehalogenid zu Amin durchzuführen. Der Überschuss an Amin ist erforderlich, um die gebildete Salzsäure abzufangen. Günstigerweise wird in diesem Fall dem Reaktionsgemisch ein basisches Amin, beispielsweise Triäthylamin oder Pyridin, zugesetzt, um die Salzsäure zu binden. Wenn das der Fall ist, können die Reaktionsteilnehmer in äquimolarem Verhältnis verwendet werden. Normalerweise wird die Kondensationsreaktion in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Dichlormethan, bei einer Temperatur zwischen 25° und 50°C durchgeführt. Die erhaltenen Amidoäthylamin-Zwischenprodukte werden dann über eine nukleophile Substitution unter Bildung des Ammoniumsalzes carboxymethyliert. Diese Reaktion erfolgt ohne Basenzusatz. Werden demzufolge das Amidoäthylamin-Zwischenprodukt und ein Salz der Brom- oder Chloressigsäure in etwa äquimolaren Mengen in Gegenwart eines üblichen Lösungsmittels, z.B. Wasser oder eines Alkohols, bei einer Temperatur im Bereich 25°–100°C, vorzugsweise zwischen 50°–90°C, umgesetzt, so resultiert eine Verbindung der Formel I, worin R_2 Wasserstoff bedeutet. Man kann auch ohne Lösungsmittel arbeiten, sofern die Viskosität der Reaktionsmischung ein wirkungsvolles Rühren und einen guten Massentransfer zulässt.

In analoger Weise kann auch die Einführung einer weiteren Carboxymethylgruppe erfolgen zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, worin R_2 für $-\text{CH}_2\text{COOM}$ steht; nämlich durch eine entsprechende Substitutionsreaktion wie oben beschrieben, in Anwesenheit einer starken Base, welche das Ammoniumion deprotoniert und den Stickstoff nukleophil macht gegenüber dem Salz der Chlor- oder Bromessigsäure. Die Reaktionsbedingungen sind dabei im wesentlichen dieselben wie oben für die Herstellung der Verbindungen der Formel I mit R_2 in der Bedeutung von Wasserstoff erwähnt.

Die Verbindungen der Formel I finden Anwendung als oberflächenaktive Mittel, sie sind geeignet für

den Einsatz als Emulgatoren, Dispergatoren, Reinigungsmittel, Netzmittel, Egalisiermittel u.ä. in der Textil-, Leder-, Papier-, Lack-Industrie, in der Körperpflege für Toiletten- und Kosmetikartikel etc. und in der Gummiindustrie. So können sie beispielsweise als Netz- oder Reinigungsmittel bei der Behandlung und Ausrüstung von Textilien; sowie für die Überführung von flüssigen oder festen, in Wasser unlöslichen Substanzen (wie Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole, Öle, Fette, Wachse und Harze) in cremige Emulsionen, klare Lösungen oder feine stabile Dispersionen angewendet werden.

Zusätzlich dazu stellen die Verbindungen der Formel I wertvolle Emulgatoren für Insektizidzusammensetzungen und agrochemische Sprays (wie DDT, 2,4-D etc.) dar; sie sind geeignet als Additive für petrochemische Produkte, hydraulische Flüssigkeiten, Schmieröle, Schneidöle und Schmierfette; als Hilfsmittel bei der Herstellung von Überzügen mit hydrophilem, filmbildendem Kolloid; als Verklebehilfsmittel in der Klebenden Schicht von Klebebänder, z.B. in der Photoindustrie; sowie als schaumliefernde und emulgierende Mittel in einem weiten Bereich der Nahrungsmittelindustrie.

Insbesondere wirksam sind die amphoteren Verbindungen der vorliegenden Erfindung jedoch als oberflächenaktive Mittel in Haarshampoo-Zubereitungen. Ihr Zusatz verbessert nicht nur die Reinigungs- und Schaumeigenschaften des Haarwaschmittels, sondern gleichzeitig auch die Berührungseigenschaften. Solche Shampoo-Zubereitungen enthalten normalerweise etwa 5 bis 55% an amphoterer Verbindung der Formel I, bevorzugt etwa 10–45% und noch mehr bevorzugt etwa 10–40% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels). Obwohl die amphoteren Verbindungen gemäss der Erfindung als alleiniges Tensid verwendet werden können, d.h. die üblichen anionischen Tenside wie Alkyl-EO Sulfate vollständig ersetzen, so ist es doch mehr bevorzugt, dass letztere nur teilweise ersetzt werden, die Verbindungen der Formel I also vorzugsweise in Kombination mit üblicherweise verwendeten Tensiden eingesetzt werden. In derartigen Shampoo-Zubereitungen sind normalerweise 20–50 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung) enthalten, bevorzugt 30–45%.

Die Shampoo-Zubereitungen können auch andere sonst übliche Bestandteile enthalten, beispielsweise Fettalkanolamide zur Unterstützung der Schaumstabilisierung und zur verstärkten Schaumbildung sowie zur Sicherstellung einer für kosmetische Zwecke annehmbaren Viskosität. Im allgemeinen wird ein C₈-C₁₈-Mono- oder Dialkanolamid mit einem 1:1-Verhältnis (hergestellt durch Umsetzung äquimolarer Mengen des Methylsters einer geeigneten Carbonsäure und dem Mono- oder Dialkanolamin) verwendet. Ein geeignetes Monoalkanolamid ist z.B. Kokosmonoäthanolamid, geeignete Dialkanolamide sind z.B. Lauryldiäthanolamid und Kokosdiäthanolamid.

Auch Konditionierungsmittel in Form von quaternären Ammoniumverbindungen wie Dimethyl-distearylammoniumchlorid und kationische Polymere wie Cartaretin F-23 (Sandoz Corporation) und Polymer JR (Union Carbide) können zugefügt werden. Diese Zusätze sollen das Kämmen und Formen von beschädigtem Haar erleichtern und die elektrostatische Aufladung bei nach dem Waschen getrockneten Haar vermindern.

Um dem gewaschenen Haar Glanz zu verleihen, kann dem Haarwaschmittel ein Öl beigemischt werden, beispielsweise ein Silikonöl (wie Dimethylpolysiloxan oder ein anderes übliches Polysiloxan), Olivenöl oder ein leichtes Mineralöl.

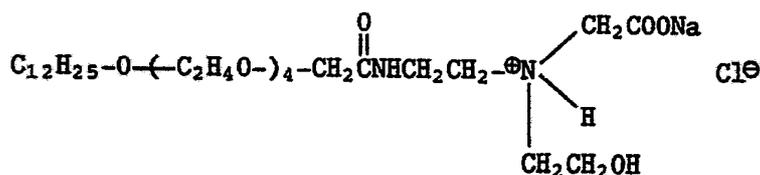
Der Gehalt an Wasser oder wässrigem Träger hängt von der für das Endprodukt gewünschten Konsistenz ab: zähflüssig, Lotion oder Gel. Es können auch anorganische Salze wie Natriumchlorid zugefügt werden, um die Viskosität unter Kontrolle zu haben.

Weitere mögliche Zusätze, typisch für Haarwaschmittel, sind die folgenden: Ölige Duftstoffe, welche den Geruch der Zusammensetzung überdecken und einen kosmetischen Anstrich verleihen; nicht-toxische und mit der Mischung verträgliche Farbstoffe, sofern eine Färbung der Zubereitung gewünscht ist; Konservierungsstoffe wie Methylparaben, Propylparaben und Formaldehyd; Sonnenschutzmittel wie Oktyl-dimethyl-p-aminobenzoessäure; sowie Antischuppenmittel auf Basis von Zinkomadin (Olin).

Die nachfolgenden Beispiele, in denen alle Teile Gewichtsteile bedeuten und die Temperaturen in Celsiusgraden angeführt sind, dienen zur Illustration der Erfindung.

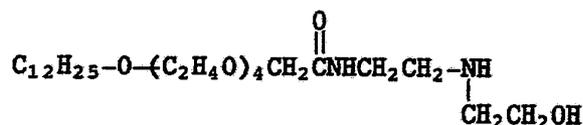
Beispiel 1:

N-[2-(N'-Carboxymethyl-N''-(2-hydroxyäthyl)ammonium)äthyl]lauryl-tetraäthoxyacetamidchlorid



a) Herstellung von N-[2-(2-Hydroxyäthylamino)äthyl]lauryl-tetraäthoxyacetamid

282,6 Teile Lauryltetraäthoxyessigsäure werden in einem Reaktionskolben vorgelegt und unter Vakuum (mit Wasserabsauger) auf 70° erwärmt. Man lässt Stickstoff durchperlen und kühlt auf 25° ab. Unter Rühren bei 25° unter Stickstoff werden dann in kontinuierlichem Strom 52,07 Teile 2-Aminoäthyl-äthanolamin zugefügt. Die Reaktionstemperatur wird innerhalb einer Stunde allmählich auf 49° erhöht, anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Stickstoffstrom auf 160° erhitzt. Nachdem 10 Teile Wasser aufgefangen wurden, wird das Erhitzen abgebrochen und das erhaltene Reaktionsprodukt auf 25° abgekühlt. Es resultiert ein flüssiges Produkt, welchem die Formel



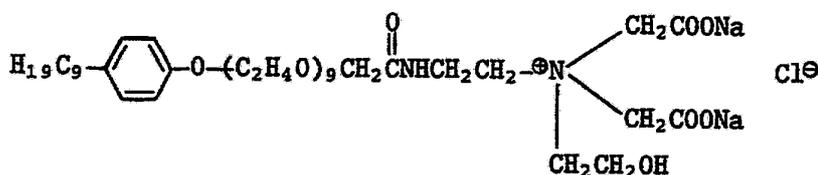
zukommt.

Herstellung der Titelverbindung

102,15 Teile der unter 1a) hergestellte Verbindung werden in 180,3 Teilen destillierten Wassers gelöst. Dazu gibt man unter Rühren 17,55 Teile Monochloressigsäure als Natriumsalz. Das Reaktionsgemisch wird auf 70° erwärmt und bei dieser Temperatur fünf Stunden belassen. Das Erhitzen wird dann eingestellt und es resultiert eine Lösung, die 40% Aktivsubstanz enthält. Nach dem Abkühlen wird die Titelverbindung als klares gelbes Gel erhalten.

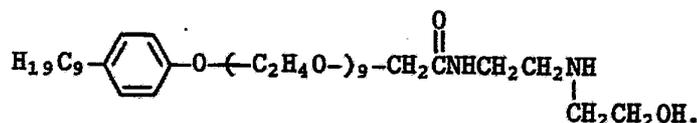
Beispiel 2:

N-[2-(N',N'-Bis(carboxymethyl)-N'-(2-hydroxyäthyl)ammonium)äthyl]p-nonylphenoxy-nonaäthoxyacetamidchlorid



a) Herstellung von N-[2-(2-Hydroxyäthylamino)äthyl]p-nonylphenoxy-nonaäthoxyacetamid

Wird anstelle von Lauryl-tetraäthoxyessigsäure die ungefähr äquivalente Menge an p-Nonylphenoxy-nonaäthoxyessigsäure verwendet und ansonsten im wesentlichen nach dem unter Beispiel 1a) beschriebenen Verfahren gearbeitet, so erhält man die Verbindung der Formel



Herstellung der Titelverbindung

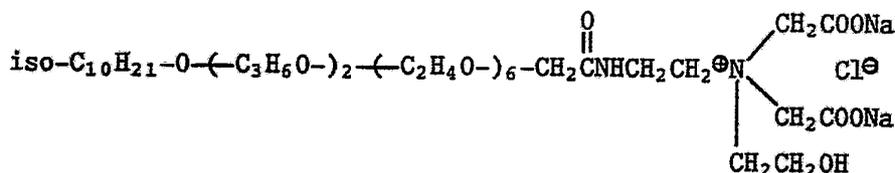
218 Teile der unter 2a) hergestellte Verbindung werden in 416 Teilen destillierten Wassers gelöst. Der Lösung werden unter Rühren 30,2 Teile Monochloressigsäure als Natriumsalz zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 75° erwärmt und bei dieser Temperatur während vier Stunden belassen. Nach dem Abkühlen auf 50° werden 20,8 Teile 50%ige Natriumhydroxidlösung zugesetzt. Es wird 30 Minuten lang gerührt, dann werden 30,2 Teile Monochloressigsäure als Natriumsalz zugegeben. Man lässt das Gemisch über Nacht reagieren, wobei die Temperatur bei 50° gehalten wird. Es resultiert die Titelverbindung als hellgelbe, wässrige Lösung, die ungefähr 40% Aktivstoff enthält.

Beispiel 3:

N-1[2-(N',N'-Bis(carboxymethyl)-N'-(2-hydroxyäthyl)-ammonium)äthyl]isodecyl-dipropoxyhexa-
äthoxyacetamidchlorid

5

10



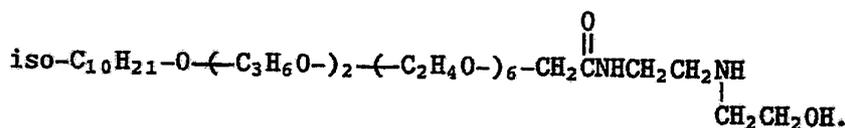
15

a) Herstellung von N-[2-(2-Hydroxyäthylamino)äthyl]isodecyl-dipropoxy-hexaäthoxyacetamid

Wird die in Beispiel 1a) verwendete Lauryltetraäthoxyessigsäure durch die annähernd äquivalente Menge an Isodecyl-dipropoxy-hexaäthoxyessigsäure ersetzt und ansonsten gemäss der in Beispiel 1a) beschriebenen Methode gearbeitet, so erhält man die Verbindung der Formel

20

25



Herstellung der Titelverbindung

30

Wird im wesentlichen gemäss dem letzten Schritt bei der Synthese der Verbindung von Beispiel 2 gearbeitet, wobei anstelle der Verbindung aus Beispiel 2a) die unter 3a) hergestellte Verbindung eingesetzt wird, so erhält man die Titelverbindung als hellgelbe, wässrige Lösung, die ca. 40% an Aktivsubstanz enthält.

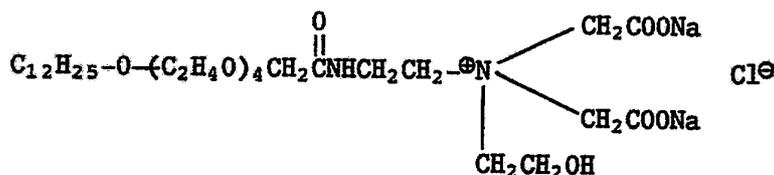
35

Beispiel 4:

N-[2-(N',N'-Bis(carboxymethyl)-N'-(2-hydroxyäthyl)-ammonium)äthyl]lauryl-tetraäthoxyacetamidchlorid

40

45



50

Wird im wesentlichen gemäss der letzten Stufe im Verfahren zur Herstellung der Verbindung des Beispiels 2 gearbeitet, wobei anstelle der unter Beispiel 2a) hergestellten Verbindung die etwa äquivalente Menge an der unter Beispiel 1a) hergestellten Verbindung eingesetzt wird, so erhält man die Titelverbindung als blassgelbe, wässrige Lösung, die ca. 40% Aktivstoff enthält.

Für alle oben angeführten Beispiele ist klarzulegen, dass die für die Propylenoxy- und Äthylenoxy-Einheiten festgelegten zahlenmässigen Indices Durchschnittswerte darstellen.

55

Beispiel 5

Um den hohen Grad an Salzunempfindlichkeit, welche den amphoteren Verbindungen der vorliegenden Erfindung zueigen ist, zu veranschaulichen, wurde die Verbindung des Beispiels 3 zusammen mit Miranol C2M (einem handelsüblichen amphoterem Tensid mit einem hydrophoben Kokosnussrest mit einer mittleren Kettenlänge von 12 C-Atomen) vergleichend getestet. Prüfmuster wurden bereitgestellt, die 20% an aktivem Tensid und einen unterschiedlichen Gehalt an Natriumchlorid zwischen 3 und 13% enthielten. Die jeweils resultierende Viskosität wurde auf einem Brookfield LVT-Viskosimeter bei 60 rpm bestimmt.

65

Dem Diagramm gemäss Fig. 1, welches die Abhängigkeit der Viskosität vom Salzgehalt wiedergibt,

kann klar entnommen werden, dass die Verbindung aus Beispiel 3 bei jedem untersuchten Salzgehalt eine deutlich niedrigere Viskosität aufweist. Hinzukommt, dass die Viskosität der Verbindung aus Beispiel 3 auf eine Erhöhung des Salzgehaltes weniger stark anspricht als das für die Viskosität von Miranol C2M der Fall ist. Daraus kann gefolgert werden, dass die Verbindung aus Beispiel 3 gegenüber Miranol C2M besser geeignet ist für die Formulierung von Produkten, die einen hohen Gehalt an ionischem Material aufweisen. Ausserdem kann aus obigem Test auch abgeleitet werden, dass die Verbindung aus Beispiel 3 deutlich wirksamer sein würde bei Anwendung in der tertiären Ölrückgewinnung, die unter Bedingungen hoher Salzgehalte stattfindet, als Miranol C2M.

10 Beispiel 6

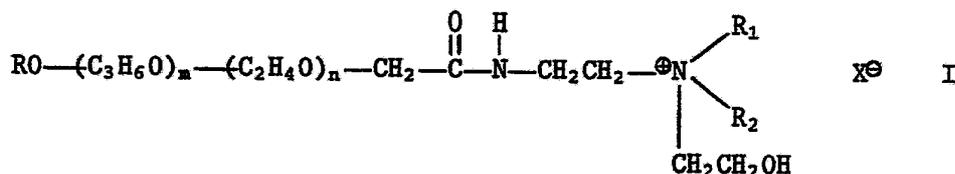
Im folgenden sind typische Formulierungen, die als Haarwaschmittel geeignet sind, angeführt.

Bestandteile	Formulierung	
	A	B
	Gewichtsprozent	
Verbindung des Beispiels 4 (100% Aktivstoff)	9.20	16.67
Natriummyristyläthersulfat	11.70	—
Triäthanolaminlaurylsulfat	—	38.90
Laurinsäurediäthanolamid	3.00	3.30
Natriumlaureth-13-carboxylat	0.50	—
Cetyl C ₁₂₋₁₅ pareth-9-carboxylat	1.00	—
PEG-6000 Distearat ¹	0.50	—
Polymer JR-400 ²	—	0.30
Germaben II ³	1.00	—
Dow 193 Tensid ⁴	1.00	—
Wasser (Citronensäure)	72.10	40.83
total	100.00	100.00
pH (mit Citronensäure eingestellt)	6.5	6.5
Gesamtanteil Feststoff (Genco ⁵)	19.0	32.0
Viskosität (60 rpm; Spindel Nr. 4; Brookfield LVT)	4720 cps	4760 cps
Schaumhöhe (Ross-Miles; 0.1%; mm 0/5 min)	172/172	152/150

Legende zu Beispiel 6:
¹ Reaktionsprodukt aus Polyäthylenglykol (MG = 6000) mit Stearinsäure (2 Äquivalente);
² Reaktionsprodukt aus Hydroxyäthylcellulose und Epichlorhydrin, das anschliessend mit Trimethylamin quaterniert wird, durch Union Carbide Corp. im Handel;
³ Gemisch aus Diazolidinyl-harnstoff, Methyl-p-aminobenzoat und Propyl-p-aminobenzoat in Propylenglykol, durch Sutton Labs, Inc. im Handel;
⁴ Dimethicon-copolyol, von Dow Corning beziehbar;
⁵ Art von Feuchtigkeitsgleichgewicht, wobei eine Infrarotlampe zur Entfernung von Feuchtigkeit verwendet wird.

55 Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I,



worin

R für C₆-C₂₂Alkyl, das linear oder verzweigt ist, oder die Gruppe R₃-C₆H₄-, worin R₃ lineares oder verzweigtes C₆-C₁₆Alkyl bedeutet;

R₁ für -CH₂COOM, worin M Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Mono-, Di- und Tri-C₂-C₄alkanolammonium und Mono-, Di-, Tri- und Tetra-C₁-C₄alkylammonium bedeutet;

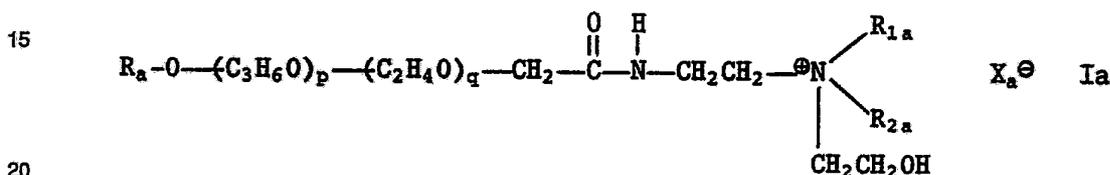
R₂ für Wasserstoff oder -CH₂COOM, worin M wie oben definiert ist;

m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;

n für eine Zahl von 2 bis 15; und

X[⊖] für ein Anion stehen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel Ia



entsprechen, worin

R_a für C₈-C₂₀Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist, oder die Gruppe R_{3a}-C₆H₄-, worin R_{3a} geradkettiges oder verzweigtes C₆-C₁₄Alkyl bedeutet;

R_{1a} für -CH₂COOM_a, worin M_a Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall, Erdalkalimetall und Ammonium bedeutet;

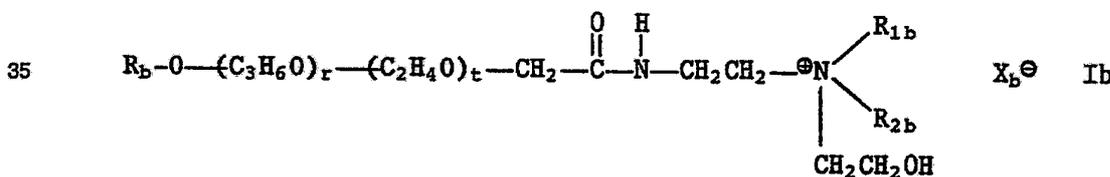
R_{2a} für Wasserstoff oder -CH₂COOM_a, worin M_a wie oben definiert ist;

p für 0 oder eine Zahl von 1 bis 5,

q für eine Zahl von 2 bis 12; und

X_a[⊖] für ein Halogenid stehen.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, die der Formel Ib



entsprechen, worin

R_b für C₁₀-C₂₀Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist, oder die Gruppe R_{3b}-C₆H₄-, worin R_{3b} geradkettiges oder verzweigtes C₈-C₁₂Alkyl bedeutet;

R_{1b} für -CH₂COOM_b, worin M_b Wasserstoff oder ein Kation aus der Reihe Alkalimetall und Ammonium bedeutet;

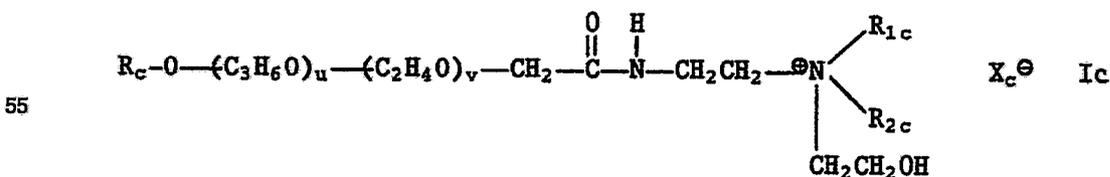
R_{2b} für Wasserstoff oder -CH₂COOM_b, worin M_b wie oben definiert ist;

r für 0 oder eine Zahl von 1 bis 3;

t für eine Zahl von 3 bis 10; und

X_b[⊖] für Chlorid oder Bromid stehen.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, die der Formel Ic



entsprechen, worin

R_c für C₁₂-C₁₈Alkyl, das linear oder verzweigt ist, oder die Gruppe R_{3c}-C₆H₄-, worin R_{3c} lineares oder verzweigtes C₉-C₁₂Alkyl bedeutet;

R_{1c} für -CH₂COOM_c, worin M_c Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium bedeutet;

R_{2c} für Wasserstoff oder -CH₂COOM_c, worin M_c wie oben definiert ist;

u für 0 oder eine Zahl von 1 bis 2;

v für eine Zahl von 4 bis 9; und

X_c[⊖] für Chlorid stehen.

5. Gemische von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1.

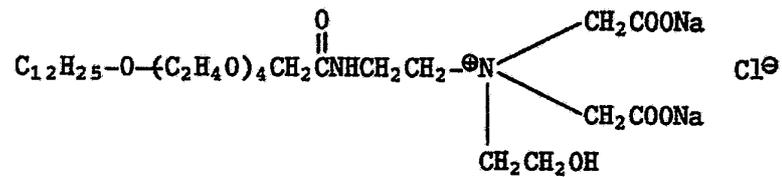
6. Haarwaschmittel-Zubereitung, die 5–55 Gewichtsprozent einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1–4 oder ein Gemisch davon als wesentliche Tensidkomponente enthält.

7. Zubereitung nach Anspruch 6, welche 10–45 Gewichtsprozent an Tensidkomponente enthält.

8. Haarwaschmittelzubereitung, welche als Tensidkomponente ein Gemisch aus anionischem Tensid und einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält, wobei letztere in einer Menge von 20–50 Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Mischung zugegen ist.

9. Zubereitung nach Anspruch 8, in welcher die Verbindung der Formel I in einer Menge von 30–45 Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Mischung zugegen ist.

10. Zubereitung nach Anspruch 9, in welcher als Verbindung der Formel I die Verbindung der Formel



zugegen ist.

FIG. 1

