



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) CH 683525 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 08 G 77/04
 C 08 G 65/48
 C 07 C 211/09
 C 08 B 37/00

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 930/92

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 24.03.1992

(30) Priorität(en): 26.03.1991 US 675220

(24) Patent erteilt: 31.03.1994

(72) Erfinder:
 Casciani, Robert V., Charlotte/NC (US)
 Likibi, Parfait J.-M., Charlotte/NC (US)
 McCraw, Gregory L., Charlotte/NC (US)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylen- oder Alkylpolyglukosid-Carboxylaten.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Carboxylaten von Polyoxyalkylen-siloxanen und -aminen, Alkylpolyoxyalkylen, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylenen und Alkylpolyglucosiden beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine eine primäre Hydroxygruppe enthaltende Polyoxyalkylen- oder Alkylpolyglucosidverbindung einer milden Oxidation unterwirft. Bei den nach diesem Verfahren hergestellten und soweit in Anspruch 10 definierten Carboxylaten von Polyoxyalkylenaminen und Alkylamidpolyoxyalkylenen handelt es sich um neue Verbindungen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carboxylaten, in Form der freien Säure oder als Salze, von Polyoxyalkylensiloxanen und -aminen, Alkylpolyoxyalkylen, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylen und Alkylpolyglukosiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyoxyalkylen-siloxan oder -amin, Alkylpolyoxyalkylen, Polyoxyalkylen-Blockpolymer, Alkylamidpolyoxyalkylen oder Alkylpolyglukosid, welche jeweils eine primäre Hydroxygruppe aufweisen, der in Anspruch 1 definierten Umsetzung unterwirft. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf bestimmte (in Anspruch 10 definierte) Carboxylate, in Form der freien Säure oder als Salze, als neue Verbindungen, welche auch nach diesem Verfahren hergestellt werden können.

5 Im Laufe der vergangenen 50 Jahre wurden zahlreiche Polyoxyalkylen enthaltende Tenside und Spezial-Chemikalien zur kommerziellen Nutzung entwickelt (siehe z.B. Shick, M.J., Nonionic Surfactants, 1967, Marcel Dekker). Diese Substanzen haben eine breite industrielle Anwendung gefunden als Emulgatoren, Dispergiertmittel, Gleitmittel, Waschmittel, Antistatika, Lösungsvermittler oder Verdickungsmittel 15 wie z.B. in der Kosmetikindustrie, der Schönheitspflege, in Haushaltsprodukten, in der Textil- und Papierindustrie, in der Anstrichtechnik und in der Rohstoffrückgewinnung.

10 Im besonderen erlangen Silikon enthaltende Tenside immer mehr an Bedeutung für die kosmetische Industrie. Die Hauptklasse dieser Verbindungen besteht aus einem Polydimethylsiloxan-gerüst, auf welches Polyäther mittels einer Hydrosilylierungsreaktion aufgeprägt wurden. Eine andere Klasse besteht 15 aus einem ABA Block-Copolymer aus Polyoxyalkylen (A) und Polydimethylsiloxan (B).

20 Polyoxyalkylenamine sind von grosser Wichtigkeit in der Emulsionspolymerisations-Technik sowie in faserverarbeitenden Industrien. Deren Zweige aus Polyoxyalkylenen setzen sich aus Äthylenoxidpolymeren oder Block-copolymeren des Äthylenoxids und Propylenoxids zusammen. Ausserdem besitzen Alkylpolyoxyalkylene, Polyoxyalkylen-Blockpolymere, Alkylamidpolyoxyalkylene und Alkylpolyglucoside grosse 25 Bedeutung in der Waschmittelindustrie.

25 Alle diese genannten Verbindungen können prinzipiell durch Überführung in die entsprechenden carboxylierten Derivate erhalten werden. Jedoch gibt es bisher nur für die Alkyl- und Arylpolyoxyalkylen-carboxylate einen kommerziell einsetzbaren Herstellungsweg (via die Williamson Äther-Synthese). Es besteht folglich ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur Herstellung von Carboxylaten von Polyoxyalkylen-siloxanen und -aminen, Alkylpolyoxyalkylen, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylene und Alkylpolyglucosiden, das einfach, selektiv und kommerziell attraktiv ist.

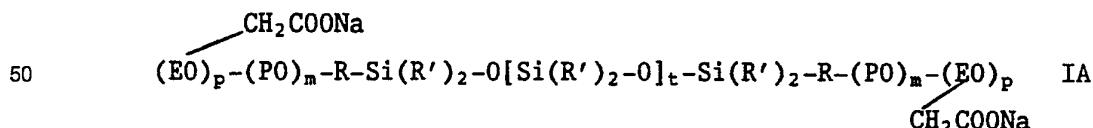
30 Erreicht wird dieses Ziel durch das Verfahren gemäss vorliegender Erfindung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Mol einer primären Hydroxygruppe aufweisenden Verbindung von Polyoxyalkylen-siloxanen oder -aminen, Alkylpolyoxyalkylen, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylen oder Alkylpolyglucosiden mit mindestens der äquimolaren Menge eines anorganischen oder 35 organischen halogenhaltigen Oxidationsmittels in Gegenwart einer schwachen Base und einer katalytischen Menge eines sterisch gehinderten Nitroxids umgesetzt wird, wobei die entsprechenden Carboxylate als Salze bzw. nach Sauerstellung als freie Säure erhalten werden.

35 In der vorliegenden Beschreibung hat jedes Symbol, welches zwei- oder mehrmals in der gleichen Formel vorkommt, als unabhängig voneinander definiert zu gelten.

40 Jedes Alkyl oder Alkylen kann geradkettig oder verzweigt sein, sofern nichts anderes angegeben ist.

45 In den nachfolgenden Formeln bedeutet jedes Symbol EO eine Äthylenoxideinheit und jedes Symbol PO eine Propylenoxideinheit.

Geeignete Polyoxyalkylensiloxancarboxylate, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind Verbindungen der Formel IA,



worin

55 jedes R C₁₋₂₀Alkylen;

jedes R' C₁₋₂₀Alky, Aryl oder Benzyl;

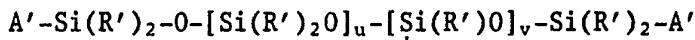
jedes m 0 oder eine Zahl von 1 bis 100;

t 0 oder eine Zahl von 1 bis 1000; und

jedes p eine Zahl von 1 bis 100 bedeuten.

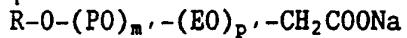
60 Bevorzugte Verbindungen der Formel IA sind solche, worin jedes R für C₃₋₁₀Alkylen, jedes R' für C₁₋₆Alky oder Benzyl, jedes m für eine Zahl von 1-10 und t für 0 oder eine Zahl von 1 bis 30 stehen. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes R für C₃₋₆Alkylen, jedes R' für C₁₋₄Alky, jedes m für 0 oder eine Zahl 1 oder 2, und t für eine Zahl von 1 bis 8 stehen.

65 Andere geeignete Polyoxyalkylensiloxancarboxylate sind die Verbindungen der Formel IB,



5

IB



10

worin

R, jedes R' und m' die für Verbindungen der Formel IA angegebenen Bedeutungen haben; jedes p' eine Zahl von 1 bis 200 bedeutet; jedes A' die für R' angegebene Bedeutung hat oder für eine Gruppe der Formel

15



steht, worin R, m' und p' obige Bedeutung haben, und die Summe u+v für 0 oder eine Zahl von 1 bis 1000 steht.

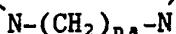
20

Als Verbindungen der Formel IB sind solche bevorzugt, worin R C₃₋₁₀Alkylen, jedes R' C₁₋₆Alkyl oder Benzyl, m' 1 bis 10, p' 1 bis 150, jedes A' C₁₋₆Alkyl und u+v 0 oder eine Zahl von 1 bis 600 bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R C₃₋₆Alkylen, jedes R' C₁₋₄Alkyl, m' 0 oder eine Zahl 1 oder 2, p' eine Zahl von 1 bis 100; jedes A' C₁₋₄Alkyl, und u+v eine Zahl von 10 bis 300 bedeuten.

25

Geeignete Polyoxyalkylenamincarboxylate, die gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind Verbindungen der Formel IIA,

30



IIA

35



worin

jedes ma 0 oder eine Zahl von 1 bis 50; na 0 oder eine Zahl von 1 bis 10; und jedes pa 0 oder eine Zahl von 1 bis 100 bedeuten.

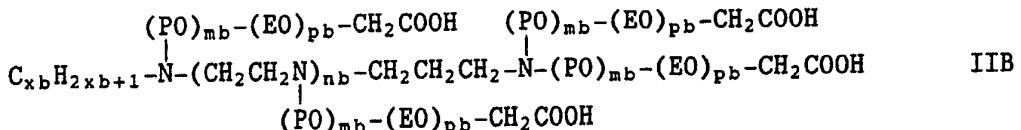
40

Als Verbindungen der Formel IIA sind solche bevorzugt, worin jedes ma 0 oder eine Zahl von 1 bis 30, na eine Zahl von 2 bis 6 und jedes pa 0 oder eine Zahl von 1 bis 80 bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes ma eine Zahl von 1 bis 25, na eine Zahl von 2 bis 4 und jedes pa eine Zahl von 1 bis 60 bedeuten.

45

Andere geeignete Polyoxyalkylenamincarboxylate sind die Verbindungen der Formel IIB,

55



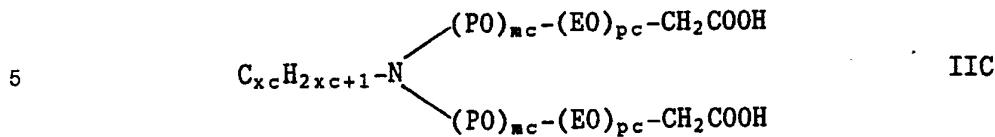
60

worin jedes mb 0 oder eine Zahl von 1 bis 30; nb 0 oder eine Zahl von 1 bis 10; jedes pb eine Zahl von 3 bis 30; und xb eine Zahl von 5 bis 24 bedeuten.

Als Verbindungen der Formel IIIB sind solche bevorzugt, worin jedes mb 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, nb 0 oder eine Zahl von 1 bis 6, jedes pb eine Zahl von 3 bis 10, und xb eine Zahl von 10 bis 20 bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes mb 0 oder die Summe aller Symbole mb eine Zahl von 15 bis 25, nb 0 oder eine Zahl 1 oder 2, die Summe aller Symbole pb eine Zahl von 10 bis 20 und xb eine Zahl von 12 bis 18 bedeuten.

65

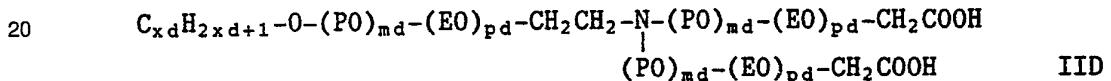
Weitere geeignete Polyoxyalkylenamincarboxylate sind die Verbindungen der Formel IIC,



- 10 *worin*
jedes mc 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;
jedes pc eine Zahl von 3 bis 40; und
xc eine Zahl von 6 bis 24 bedeuten.

15 Als Verbindungen der Formel IIC sind solche bevorzugt, worin jedes mc 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, jedes pc eine Zahl von 3 bis 20 und xc eine Zahl von 6 bis 18 bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes mc 0 oder eine Zahl 1 oder 2, die Summe aller Symbole pc eine Zahl von 8 bis 20, und xc eine Zahl von 12 bis 18 bedeuten.

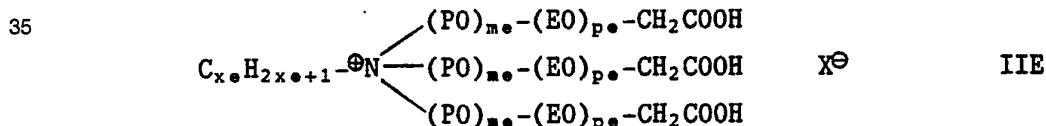
Eine weitere Klasse geeigneter Polyoxyalkylenamincarboxylate sind die Verbindungen der Formel IID,



- 25 jedes md 0 oder eine Zahl von 1 bis 20;
 jedes pd eine Zahl von 3 bis 40; und
 xd eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten

30 Als Verbindungen der Formel IID sind solche bevorzugt, worin jedes md 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, jedes pd eine Zahl von 3 bis 20 und xd eine Zahl von 10 bis 18 bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes md 0 oder eine Zahl 1 oder 2, jedes pd eine Zahl von 4 bis 10 und xd eine Zahl von 10 bis 14 bedeuten.

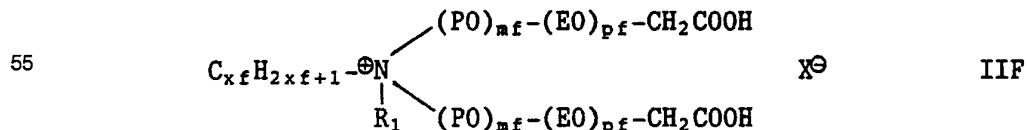
Weitere geeignete Polyoxyalkylenamincarboxylate sind die Verbindungen der Formel II E,



- 40 worin
jedes me 0 oder eine Zahl von 1 bis 40;
jedes pe eine Zahl von 3 bis 20;
xe eine Zahl von 6 bis 20; und
Xe ein Apion bedeuten.

45 X^{\ominus} ein Anion bedeuten.
Als Verbindungen der Formel IIE sind solche bevorzugt, worin jedes me 0 oder eine Zahl von 1 bis 20, jedes pe eine Zahl von 3 bis 10, xe eine Zahl von 10 bis 18 und X^{\ominus} ein Halogenid-, $C_{1-3}Alkylsulfat$ - oder $Phosphat$ anion bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin jedes me 0 und die Summe aller Symbole pe zusammen 10, xe eine Zahl von 16 bis 18 und X^{\ominus} ein $Phosphat$ anion bedeuten.

50 Weitere geeignete Polyoxyalkylenamincarboxylate sind die Verbindungen der Formel IIF,



- 60 **worin**
 R₁ für Methyl, Äthyl oder Benzyl;
 jedes mf für 0 oder eine Zahl von 1 bis 40;
 jedes pf für eine Zahl von 3 bis 20;
 xf für eine Zahl von 6 bis 20; und
 X[⊖] für ein Anion stehen.

Als Verbindungen der Formel IIF sind solche bevorzugt, worin R_1 Methyl oder Äthyl, jedes mf 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, jedes pf eine Zahl von 3 bis 10, xf eine Zahl von 10 bis 18 und X^\ominus ein Halogenid-, C_{1-3} Alkylsulfat- oder Phosphatanion bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R_1 für Methyl, jedes mf für 0, die Summe der Symbole pf für 13, xf für eine Zahl von 12 bis 14 und X^\ominus für ein Chloridanion stehen.

5 Geeignete Alkylpolyoxalkylencarboxylate, die gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind die Verbindungen der Formel III,



10

worin

R_2 lineares oder verzweigtes C_{4-22} Alkyl oder Alkenyl oder C_{7-22} Alkylphenyl;
g 0 oder eine Zahl von 1 bis 50;

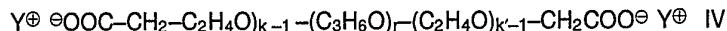
h eine Zahl von 1 bis 50; und

15

Y^\oplus Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation bedeuten. Der Rest R_2 kann einheitlich sein oder auch eine Mischung darstellen. Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche, worin R_2 lineares oder verzweigtes C_{4-18} Alkyl oder Alkenyl oder C_{7-18} Alkylphenyl oder eine Mischung davon, g 0 oder eine Zahl von 1 bis 20, h eine Zahl von 1 bis 20 und Y^\oplus Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Lithium bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R_2 lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkylphenyl mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung davon, g 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, h eine Zahl von 1 bis 10 und Y^\oplus Wasserstoff, Natrium oder Lithium bedeuten.

20 Geeignete Polyoxalkylen-Blockpolymercarboxylate, die gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind die Verbindungen der Formel IV,

25



worin

die Summe $k+k'$ eine Zahl von 1 bis 400;

r 0 oder eine Zahl von 1 bis 200; und

30

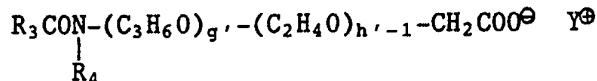
jedes Y^\oplus Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation bedeuten.

Als Verbindungen der Formel IV sind solche bevorzugt, worin $k+k'$ eine Zahl von 1 bis 200, r eine Zahl von 2 bis 100, und jedes Y^\oplus Wasserstoff, Natrium oder Lithium bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche, worin $k+k'$ eine Zahl von 2 bis 10, r eine Zahl von 10 bis 30 und jedes Y^\oplus Wasserstoff oder Natrium bedeuten.

35

Geeignete Alkylamidpolyoxalkylencarboxylate, die gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind die Verbindungen der Formel V,

40



worin

R_3 lineares oder verzweigtes C_{4-30} Alkyl oder Alkenyl;

45

R_4 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



jedes g' 0 oder eine Zahl von 1 bis 50;

50

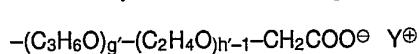
jedes h' eine Zahl von 1 bis 50; und

Y^\oplus Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation bedeuten.

Der Rest R_3 kann sowohl einheitlich sein als auch eine Mischung darstellen.

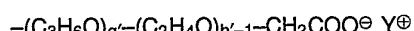
Als Verbindungen der Formel V sind solche bevorzugt, worin R_3 lineares oder verzweigtes C_{4-18} Alkyl oder Alkenyl oder eine Mischung davon und R_4 Wasserstoff oder einen Rest der Formel

55



60

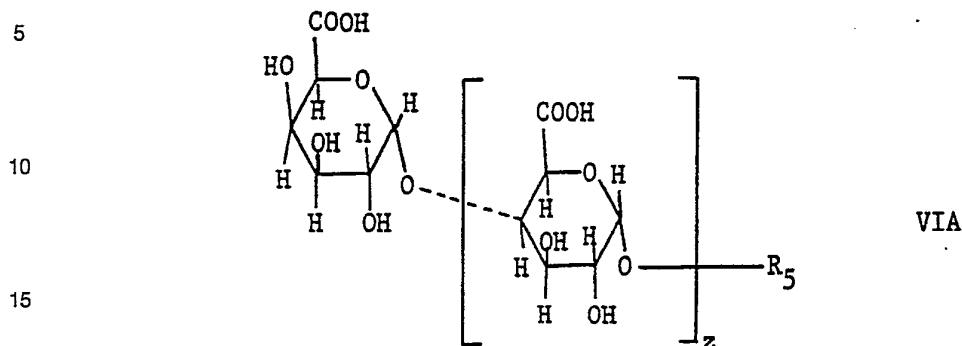
bedeuten, worin g' für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10, h' für eine Zahl von 1 bis 20 und Y^\oplus für Wasserstoff, Natrium oder Lithium stehen. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R_3 lineares oder verzweigtes C_{10-14} Alkyl oder Alkenyl oder eine Mischung davon und R_4 einen Rest der Formel



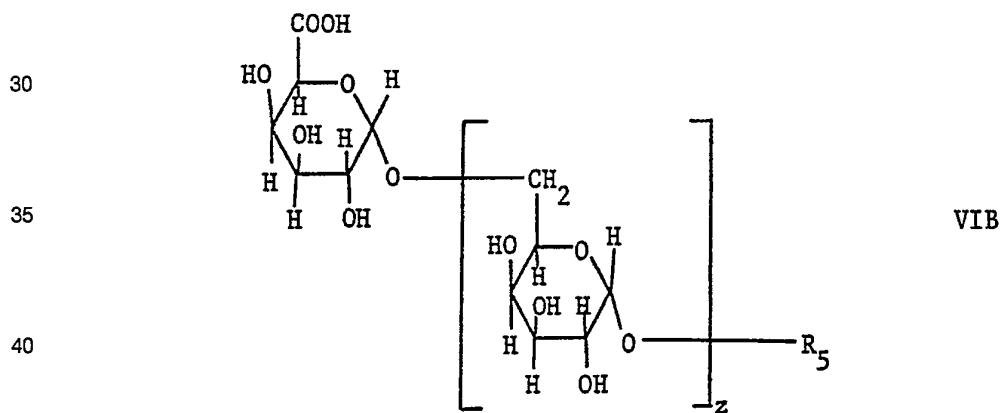
65

bedeuten, worin die Summe der Symbole g' für 0 oder eine Zahl 1 oder 2, die Summe der Symbole h' für eine Zahl von 4 bis 10, und Y^\oplus für Wasserstoff oder Natrium stehen.

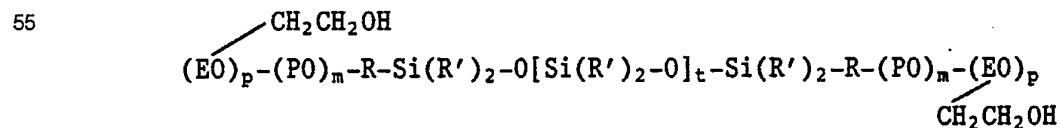
Geeignete Alkylpolyglucosidcarboxylate, die gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, sind die Verbindungen der Formel VIA,



- 20 worin
R5 für α -C1-25Alkyl; und
z für 0 oder eine Zahl von 1 bis 100 stehen.
Als Verbindungen der Formel VIA sind solche bevorzugt, worin R5 α -C1-14Alkyl und z 0 oder eine Zahl von 1 bis 30 bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R5 α -C1-8Alkyl und z 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 bedeuten.
- 25 Andere geeignete Alkylpolyglucosidcarboxylate sind die Verbindungen der Formel VIB,

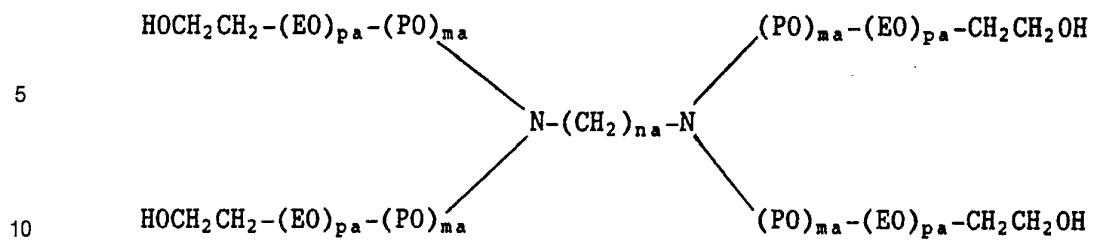


- 45 worin
R5 für α -C1-25Alkyl; und
z für 0 bis 100 stehen.
Als Verbindungen der Formel VIB sind solche bevorzugt, worin R5 α -C4-16Alkyl und z 0 bis 30 bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R5 für α -C10-13Alkyl und z für 0 bis 15 stehen.
- 50 Gemäss dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden die Carboxylate obiger Formel durch Umsetzung einer primären Hydroxygruppe aufweisenden Polyoxyalkylenverbindung oder eines entsprechenden Alkylpolyglucosides wie einem Polyoxyalkylensiloxan der Formel,



- 60 worin jedes R, jedes R', jedes m, jedes p und t die für Formel IA angeführten Bedeutungen haben, oder eines Polyoxyalkylenamins der Formel,

65



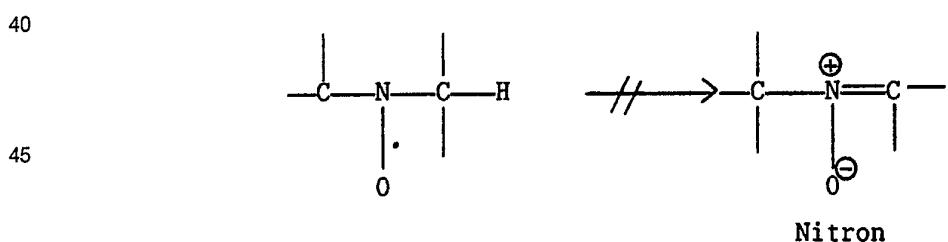
10 worin jedes m_a , jedes p_a und n_a die für Formel IIA angeführten Bedeutungen haben, mit 1 bis 10 Mol eines anorganischen oder organischen Oxidationsmittels, das halogenhaltig ist, in Gegenwart einer schwachen Base und einer katalytischen Menge eines sterisch gehinderten Nitroxids hergestellt.

15 Was die Oxidationsmittel betrifft, so kann jedes beliebige anorganische oder organische halogenhaltige Oxidationsmittel verwendet werden. Bevorzugte anorganische halogenhaltige Oxidationsmittel sind die Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hypochlorite und -hypobromite, die Alkalimetallbromite und Chlor-gas; bevorzugte organische halogenhaltige Oxidationsmittel sind vor allem Trichlorisocyanursäure, Tri-bromisocyanursäure, N-chlorierte und N-bromierte Succinimide und chloriertes Nylon 66. Unter den an-organischen Oxidationsmitteln sind die Alkalimetallhypochlorite, Bromite und Chlorgas besonders bevor-zugt; meist bevorzugte organische Oxidationsmittel sind Trichlorisocyanursäure und chloriertes Nylon 66.

20 25 Das Oxidationsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 6 Moläquivalenten bezogen auf die eine primäre Hydroxygruppe enthaltende Polyoxyalkylenverbindung oder das entsprechende Alkylpoly-glucosid, und mehr bevorzugt in einer Menge von 3 bis 4 Moläquivalenten angewendet.

25 30 Als Base kann im Prinzip jede schwache Base verwendet werden, doch sind Alkalimetallbicarbonate bevorzugt und davon vor allem Natrium- und Kaliumbicarbonat. Die schwache Base wird in einer sol-chen Menge zugegeben, dass der pH der Reaktionsmischung auf 8,0 bis 9,0, vorzugsweise auf 8,5 bis 9,0 eingestellt wird.

35 40 Was den Katalysator anbelangt, so sind die sterisch gehinderten Nitroxidverbindungen (die in der Li-teratur auch als gehinderte Iminoxyl- oder N-Oxylverbindungen bezeichnet werden) zu nennen. Diese werden bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 1 Moläquivalent bezogen auf die eine primäre Hydroxy-gruppe enthaltende Polyoxyalkylenverbindung oder das entsprechende Alkylpolyglucosid angewandt; mehr bevorzugt wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 0,10 und vor allem in einer Menge von 0,02 bis 0,04 Moläquivalenten eingesetzt. Gebräuchliche Katalysatoren sind solche, die stabile Ni-troxidradikale enthalten, für welche die Bildung eines Nitrons, wie nachstehend veranschaulicht, durch geometrische, chemische oder sterische Faktoren verhindert wird:

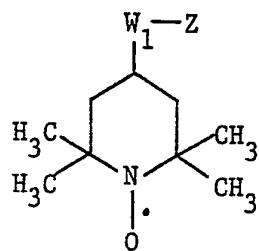


50 55 Die Nitroxylfunktion kann Teil einer cyclischen oder acyclischen Verbindung, eines organischen Re-stes oder einer polymeren Verbindung sein. Als Verbindungen, die stabile Nitroxidradikale enthalten, kommen sterisch gehinderte Nitroxide in Frage, die eine, zwei oder mehrere Nitroxidgruppen enthalten können. Solche Verbindungen sind beispielsweise folgende Nitroxide:

55 60 1) Cyclische Nitroxide, die ein Nitroxidradikal enthalten, wie 2,2,6,6- (cis und trans) tetrasubstituiertes Piperidin N-oxyl, z.B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin N-oxyl; 2,2,5,5- (cis und trans) tetrasubstituiertes Pyrrolidin N-oxyl; z.B. 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin N-oxyl; 5,5-Dimethyl-2,2-disubstituiertes Pyrrolidin N-oxyl; und (cis und trans) 2,5-Dimethyl-2,5-disubstituiertes Pyrrolidin N-oxyl. Andere cyclische Nitroxide, die ein Nitroxidradikal enthalten, sind beispielsweise: a) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin N-oxylverbindun-gen, welche einen weiteren Substituenten in 4-Stellung enthalten, z.B. 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin N-oxyl; 4-Phenoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin N-oxyl; und Verbindungen der Formel

5

10

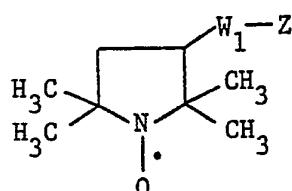


worin W_1 für O, N, S, P oder C und Z für eine C-, P-, S-, N- oder O- enthaltende Gruppe stehen, oder W_1 und Z zusammen Teil eines organischen Restes oder eines Polymeren bilden; und

15 b) 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin N-oxylverbindungen, die in 3-Stellung einen weiteren Substituenten enthalten, wie 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin N-oxyl; 3-Cyano-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin N-oxyl; und Verbindungen der Formel

20

25

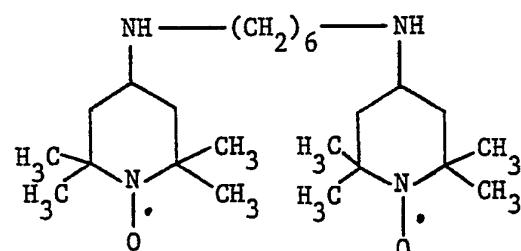


worin W_1 und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

30 2) Cyclische Nitroxide, die zwei Nitroxidradikale enthalten, wie z.B. Bis-4,4'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin N-oxyl) oxamid; Bis-3,3'-(2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin N-oxyl) oxamid; und Verbindungen der Formeln

35

40

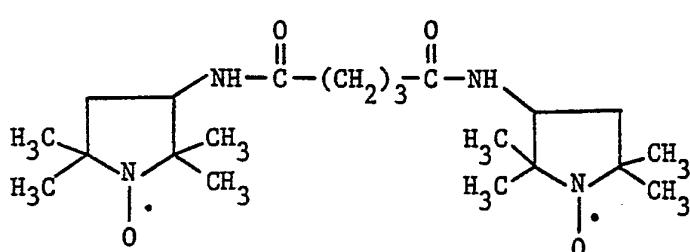


und

45

50

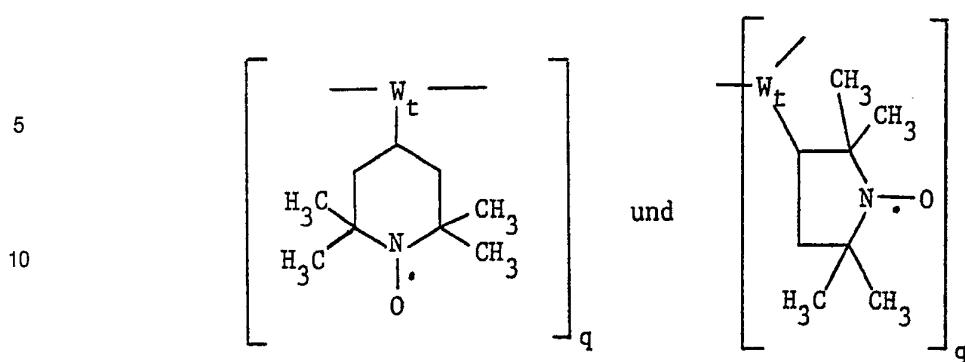
55



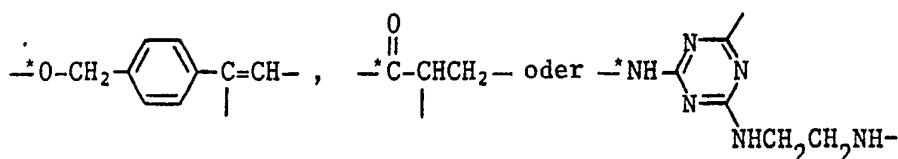
60

65

3) Cyclische Nitroxide, die mehrere Nitroxidradikale enthalten, wie Verbindungen der Formeln

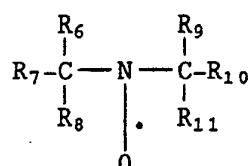


worin W_t einen trivalenten Rest der folgenden Formeln darstellt,

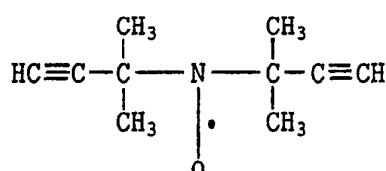


worin das markierte (*) Atom am stickstoffhaltigen 5- oder 6-Ring gebunden ist und q eine Zahl von 5 bis 5000, vorzugsweise 10 bis 2000 und vor allem 15 bis 500 bedeutet.

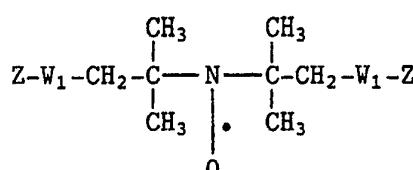
4) Acyclische Nitroxide der Formel



worin jedes der Symbole R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} eine andere Bedeutung als Wasserstoff hat und z.B. eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet; beispielsweise Di- t -Butylamin N-oxyl mit der Formel



5) Acyclische Nitroxide der Formel



worin W_1 und Z die obengenannte Bedeutung haben.

Dabei ist zu berücksichtigen, das, obwohl gewisse in obigen Formeln durch $W_1\text{-}Z$ dargestellte Einheiten in der Reaktionsmischung instabil sind, die Reaktion dadurch nicht ungünstig beeinflusst wird, da diese Gruppen vom katalysierten Zentrum weit entfernt sind und folglich dieses nicht beeinträchtigen.

Andere geeignete Katalysatoren, die eingesetzt werden können, sind solche, die z.B. in den folgen-

den Literaturstellen erwähnt werden: «Free Nitroxyl Radicals» von E.G. Rozantsev, Plenum Press. New York; London (1970);

«Organic Chemistry of Stable Free Radicals» von A.R. Forrester et al., Academic Press London und New York (1968);

5 «Spin Labeling in Pharmacology», von J.L. Holtzman, Academic Press (1984); und Chemicals Review, Bd. 78(1), Seiten 37–64(1978).

Weiter können die makrocyclischen Moleküle, die in der US-PS 4 442 250 und US-PS 4 780 493 beschrieben sind, zu den entsprechenden N-Oxyl-Derivaten oxidiert und im erfindungsgemässen Verfahren ebenfalls als Katalysatoren verwendet werden. Weiter ist hervorzuheben, dass auch eine Mischung der gehinderten Nitroxide als Katalysator eingesetzt werden kann.

10 Geeigneterweise werden die Carboxylate bei einer Temperatur von –10° bis 50°C, vorzugsweise zwischen –5° und 40°C und insbesondere zwischen 10° und 30°C hergestellt.

Was die Reaktionszeiten betrifft, so ist die Geschwindigkeit der Zugabe des Oxidationsmittels bestimmt für die Dauer der Reaktion; so soll z.B. das Oxidationsmittel in solchen Portionen zugesetzt werden, dass es in der Reaktionsmischung nicht angehäuft wird. Im allgemeinen wird das Oxidationsmittel über 2 bis 3 Stunden verteilt zugefügt, worauf die Reaktion nach weiteren 30 bis 60 Minuten beendet ist. Die totale Reaktionszeit liegt deshalb bei mindestens 3 Stunden und vorzugsweise zwischen 3 und 4 Stunden.

15 Die erhaltenen Carboxylate können einen unterschiedlichen Carboxylierungsgrad aufweisen, was von den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsteilnehmer abhängt. So kann das Verhältnis Molmenge an Startmaterial zu Molmenge an Carboxylat gesteuert werden durch die eingesetzte Menge an Oxidationsmittel, d.h. dass der Carboxylierungsgrad eine Funktion des Oxidationsmittels ist.

20 Die eine primäre Hydroxygruppe enthaltenden Polyoxyalkylensiloxan-Verbindungen, die zur Herstellung der Carboxylate der Formel IA eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich von Genesee Polymers Corporation und von Petrarch System; die entsprechenden Siloxane, die als Startmaterial zur Herstellung der Carboxylate der Formel IB eingesetzt werden können, sind von Union Carbide erhältlich. Die als Startmaterial eingesetzten Polyoxyalkylenamine zur Herstellung der Carboxylate der Formel IIA sind von BASF erhältlich; die entsprechenden Amine zur Herstellung der Carboxylate der Formel IIB sind kommerziell von Sandoz Chemicals Corp. erhältlich; und die entsprechenden Amine zur Herstellung der Carboxylate der Formel IIC sind von der Akzo Chemicals erhältlich.

25 Analog sind die entsprechenden Amine zur Herstellung der Carboxylate der Formeln IID, IIE und IIF und die Alkylpolyoxyalkylenalkohole zur Herstellung der Carboxylate der Formel III, die Polyoxyalkylen-Blockpolymere zur Herstellung der Carboxylate der Formel IV, die Alkylamidpolyoxyalkylene zur Herstellung der Carboxylate der Formel V, und die Alkylpolyglucoside zur Herstellung der Carboxylate der Formeln VIA und VIB entweder bekannt oder analog zu an sich bekannter Weise wie in der Literatur beschrieben erhältlich.

30 Obwohl viele der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Carboxylate bereits bekannt sind, sind doch die oben angeführten Polyoxyalkylenamin- und Alkylamidpolyoxyalkylen-Carboxylate neu und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

35 40 Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung, sollen diese aber in keiner Weise einschränken.

45 In den folgenden Beispielen 1 bis 8 wird als flüssiges Oxidationsmittel im Verfahren A eine 1,91 M wässrige Natriumhypochloritlösung verwendet, die jeweils frisch hergestellt, gegen Lichteinwirkung mit einer Aluminiumfolie geschützt und durch Zusatz von Natriumbicarbonat auf einen pH von 8,6 eingestellt wird. Diese Lösung wird im folgenden als Lösung A bezeichnet.

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin N-oxyl, das als Katalysator verwendet wird, ist im folgenden als «Tempo» bezeichnet.

BEISPIEL 1

50 Herstellung von Polyoxyalkylensiloxancarboxylat der Formel IA (R ist Propyl; R' ist Methyl; m ist 0, t ist 4 und p ist 27):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

55 In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 91,35 g PS-556 (ein Polydimethylsiloxan mit endständigem Carbinolrest, das ein Molekulargewicht von 1000 hat, von Petrarch System, Bristol, Pa. im Handel erhältlich), 12,5 g Natriumbicarbonat und 1,14 g Tempo (2,2,6,6 Tetramethylpiperidin N-oxyl) gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden 385 ml der Lösung A portionenweise über 3 Stunden verteilt zugesetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt; sodann wird Natriumbisulfit zugegeben bis zum negativen Jod-Stärketest. Die Reaktionsmischung wird darauf durch Ultrafiltration konzentriert, wobei das gewünschte Carboxylat als Natriumsalz erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 1,14 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 91,35 g PS-556 unter Röhren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden dann portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 156 g Calciumhypochlorit (67,2%) zugefügt; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und dann so viel Natriumbisulfit zugefügt, dass der Jod-Stärketest negativ ist. Sodann wird die Reaktionsmischung konzentriert, wobei das gewünschte Carboxylat als Natriumsalz erhalten wird.

BEISPIEL 2

Herstellung von Polyoxyalkylenamincarboxylat der Formel IIA (die Summe der Symbole ma ist ~ 16 ; na ist 2; und die Summe der Symbole pa ist ~ 12 , berechnet unter Nichtberücksichtigung des Äthylendiamin-Anteiles):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 103 g Tetronic-304 (ein auf Äthylendiamin basierendes Polyoxyalkylenamin mit einem Molekulargewicht von 1650, das von ICI im Handel erhältlich ist), 12,5 g Natriumbicarbonat und 1,56 g Tempo gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt portionenweise 525 ml der Lösung A zugesetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und dann mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Das saure Reaktionsgemisch wird bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 1,56 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 103 g Tetronic-304 unter Röhren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden dann portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 213 g Calciumhypochlorit (37,2%) zugefügt; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und dann mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Das saure Reaktionsgemisch wird bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

BEISPIEL 3

Herstellung von Polyoxyalkylenamincarboxylat der Formel IIC (mc ist 0; die Summe der Symbole pc ist 13 und xc ist ein Durchschnittswert zwischen 10 und 12>):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 100 g Ethomeen C/25 (ein auf Fettamin basierendes Polyoxyalkylenamin mit einem Molekulargewicht von 860, das von Akzo Chemicals, Inc. im Handel erhältlich ist), 12,5 g Natriumbicarbonat und 1,45 g Tempo gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt portionenweise 490 ml der Lösung A zugesetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und dann mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Das saure Reaktionsgemisch wird bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 1,45 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 100 g Ethomeen C/25 unter Röhren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden dann portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen

Zeitraum von 3 Stunden verteilt 198 g Calciumhypochlorit (67,2%) zugefügt; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und dann mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

BEISPIEL 4

10 Herstellung von Polyoxyalkylenamincarboxylat der Formel IIF (R_1 ist Methyl; mf ist 0; die Summe der Symbole pf ist 13; xf ist 12 bis 14; und X^\ominus ist Chlorid):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

15 In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 100 g Ethoquad C/25 (ein auf Dialkylamin basierendes quaterniertes Polyoxyalkylenamin mit einem Molekulargewicht von 925, das von Akzo Chemicals, Inc. im Handel erhältlich ist), 30 g Natriumbicarbonat und 1,35 g Tempo gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt portionenweise 455 ml der Lösung A zugesetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und dann mittels Nanofiltration konzentriert. Die resultierende viskose Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3, wobei das gewünschte Carboxylat erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

25 In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 1,35 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 100 g von Ethoquad C/25 unter Rühren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden dann portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 185 g Calciumhypochlorit (67,2%) zugefügt; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und dann durch Nanofiltration konzentriert. Die resultierende viskose Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3, wobei das gewünschte Carboxylat erhalten wird.

35 BEISPIEL 5

Herstellung von Alkylpolyoxyalkylenkarboxylat der Formel III (R_2 ist der Rest einer Mischung von C_{10} – C_{14} geradkettigen Alkoholen; g ist 0 und h ist 6):

40 Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels und eines cyclischen Nitroxids mit zwei Nitroxidradikalen als Katalysator)

a) Herstellung von Bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)oxamid

45 In einen Dreihalskolben, der mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einem Kübler und einem Tropftrichter ausgerüstet ist, werden 300 ml Äthanol, 300 ml Toluol, 150 g (1 Mol) 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 73 g (0,5 Mol) Diäthyloxalat gegeben. Diese Mischung wird 10 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gebildete weisse Festsubstanz wird dann durch Filtration gesammelt und im Vakuum getrocknet, wobei das gewünschte Produkt erhalten wird.

b) Herstellung von Bis-4,4'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin N-oxyl)-oxamid

55 Gemäss einem modifizierten Verfahren nach M.G. Rosen et al., in Synthetic Communications, Band 5(6), Seiten 409–413 (1975), wird die in Stufe a) hergestellte Verbindung wie folgt oxidiert: In einen mit einem hängenden Rührer ausgerüsteten Dreihalskolben werden 36,6 g (0,1 Mol) der in Stufe a) hergestellten Verbindung, 250 ml Methanol, 100 ml Acetonitril, 14 g Natriumbicarbonat und 5 g (0,015 Mol) Natriumwolframat Dihydrat gegeben. Die resultierende Mischung wird in einem Eisbad gekühlt, anschliessend werden 250 ml Wasserstoffperoxid (als 30%ige Lösung) zugefügt. Nach Entfernen des Eisbades wird das Reaktionsgemisch während 3 Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann erneut in einem Eisbad gekühlt, sodann werden weitere 250 ml Wasserstoffperoxid (als 30%ige Lösung) zugefügt und bei entferntem Eisbad während 5 Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann in ein Becherglas überführt, das mit 600 g zerstossenem Eis gefüllt ist. Die resultierende Mischung wird nach einiger Zeit zerrieben und auf Raumtemperatur er-

wärmt. Die durch Filtration erhaltenen Kristalle werden über Nacht bei 80°C getrocknet, wodurch die gewünschte Verbindung erhalten wird.

Herstellung der Titelverbindung

5 In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 127,5 g Tergitol 24L-60N (ein Alkylpolyoxyalkylenalkohol mit einem Molekulargewicht von 510, der von Union Carbide im Handel erhältlich ist), 750 ml Wasser, 31 g Natriumbicarbonat und 20 g der gemäss Stufe b) hergestellten Verbindung gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden portionenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 525 ml der Lösung A zugesetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und dann filtriert, um den Katalysator zurückzugewinnen, welcher ohne Reaktivierung wieder verwendet werden kann. Das erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines gasförmigen Oxidationsmittels)

20 Es wird ein 1000 ml Reaktionsgefäß verwendet, das mit einem hängenden Rührer, einem Thermometer, einer pH-Elektrode und einem Chlorspender unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche ausgerüstet ist. Die pH-Elektrode ist mit einem ACUMET pH-Messgerät zur automatischen Überwachung des pH-Wertes verbunden; der pH ist auf einen vorgegebenen Wert von 8,6 fixiert, was durch Zugabe von 50%iger Natriumhydroxidlösung erreicht wird. Das Reaktionsgefäß wird mit 600 ml destilliertem Wasser, 3,14 g Tempo und 22 g Natriumbicarbonat gefüllt. In dieser Lösung werden 255 g Tergitol 24L-60N unter Rühren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 gestellt wird. Sodann wird unter Rühren ein langsamer, aber kontinuierlicher Chlorstrom während 3 Stunden in die Reaktionsmischung eingeblasen, wobei die Temperatur bei 25°C gehalten wird. Der Chlorstrom wird dann eingestellt und die Reaktionsmischung noch eine Stunde gerührt. Während weiter ein Chlorstrom in die Reaktionsmischung einperlt, um den pH auf 2 zu senken, wird der automatische Versteller ACUMET abgeschaltet. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als eine farblose bis leicht bräunliche ölige Flüssigkeit erhalten wird.

BEISPIEL 6

35 Herstellung von Polyoxyalkylen-Blockpolymercarboxylat der Formel IV (die Summe $k+k'$ ist ~ 8 und r ist ~ 22):

40 Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels und eines cyclischen Nitroxids, das mehrere Nitroxidradikale enthält, als Katalysator)

a) Herstellung von Polyvinylbenzyl-4-0-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)N-oxyl

45 In einen flammengetrockneten Dreihalskolben, der mit einem Stickstoff-Einlass- und -Auslassrohr und einem magnetischen Rührstab versehen ist, werden 5 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin N-oxyl und 200 ml wasserfreies Dimethylformamid gegeben. In diese Mischung werden unter Stickstoffstrom portionenweise 2 g Natriumhydrid eingetragen. Das resultierende Gemisch wird anschliessend während 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Sodann werden 10 g Polyvinylbenzylchlorid portionenweise zugefügt und die erhaltene Mischung wird bei Raumtemperatur 10 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird darauf in einen Liter eiskaltes Wasser gegossen, der erhaltene rosa Niederschlag durch Filtration isoliert und im Vakuum über Nacht getrocknet, wobei das gewünschte Produkt erhalten wird.

Herstellung der Titelverbindung

55 In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 120 g Pluronic L-42 (ein Polyoxyalkylen-Polyoxyalkylen-Blockpolymer mit einem Molekulargewicht von 1630, das von BASF im Handel erhältlich ist), 12,5 g Natriumbicarbonat und 10 g der gemäss Stufe a) hergestellten Verbindung gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung werden portionenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 310 ml der Lösung A zugesetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und filtriert, um den Katalysator zurückzugewinnen, welcher ohne Reaktivierung wieder verwendet werden kann. Das erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 0,92 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 120 g Pluronic L-42 unter Rühren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 125,33 g Calciumhypochlorit (67,2%) gegeben; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird noch eine weitere Stunde gerührt und mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

BEISPIEL 7

Herstellung von Alkylamidpolyoxyalkylenkarboxylat der Formel V (R_3 ist der Rest einer Mischung von C_{10-12} geradkettigen Alkoholen; R_4 ist die Gruppe $-(C_2H_4O)_{h'-1}CH_2COO^{\ominus} Y^{\oplus}$; g' ist 0 und die Summe der Symbole h' ist 7):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 100 g Alkamidox C-5 (ein Alkylamidpolyoxyalkylen mit einem Molekulargewicht von 521, das von Alkaril Chemical im Handel erhältlich ist), 12,5 g Natriumbicarbonat und 2,4 g Tempo gegeben. Dem gerührten Reaktionsgemisch werden portionenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 804 ml der Lösung A zugesetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 2,4 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 100 g Alkamidox C-5 unter Rühren gelöst, wobei der pH der resultierenden Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Der gerührten Mischung werden portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 327 g Calciumhypochlorit (67,2%) zugegeben; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird noch eine weitere Stunde gerührt und mit Salzsäure sauer gestellt bis zu pH 2 bis 3. Die saure Reaktionsmischung wird dann bis zum Trübungspunkt erhitzt und die organische obere Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt, wobei das gewünschte Carboxylat als ölige Flüssigkeit erhalten wird.

BEISPIEL 8

Herstellung von Alkylpolyglucosidcarboxylat der Formel VIB (R_5 ist $n-C_{10-13}$ Alkyl und z ist 0,6):

Verfahren A (Verwendung eines flüssigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 1000 ml Becherglas werden 100 g APG-625 (ein Alkylpolyglucosid mit einem Molekulargewicht von 429, das von Henkel Corporation als 50%ige wässrige Dispersion im Handel erhältlich ist), 30 g Natriumbicarbonat und 1,46 g Tempo gegeben. Der gerührten Reaktionsmischung setzt man portionenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 490 ml der Lösung A zu. Die erhaltene Reaktionsmischung wird eine weitere Stunde gerührt und dann mittels Nanofiltration konzentriert, wobei das gewünschte Carboxylat als viskose Flüssigkeit erhalten wird.

Verfahren B (Verwendung eines festen oder gasförmigen Oxidationsmittels)

In ein mit einem hängenden Rührer ausgerüstetes 2000 ml Becherglas werden 500 ml destilliertes Wasser und 1,46 g Tempo gegeben. In dieser Lösung werden 200 g APG-625 unter Rühren gelöst, wobei der pH der erhaltenen Lösung durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 8,6 eingestellt wird. Zu der gerührten Mischung werden portionenweise in Intervallen von 30 Minuten über einen Zeitraum von 3 Stunden verteilt 200 g Calciumhypochlorit (67,2%) gegeben; dabei wird der pH bei 8,6 gehalten, wofür, falls notwendig, weiteres Natriumbicarbonat zugesetzt wird und zwar immer dann, wenn der Zusatz

einer neuen Portion Calciumhypochlorit erfolgt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird noch eine weitere Stunde gerührt und dann mittels Nanofiltration konzentriert, wobei das gewünschte Carboxylat als viskose Flüssigkeit erhalten wird.

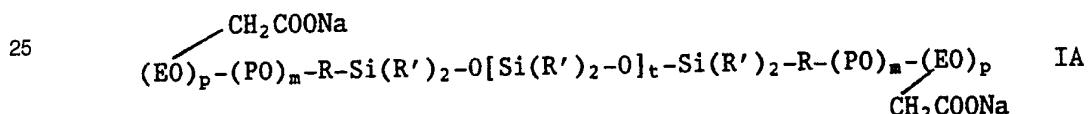
5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carboxylaten, in Form der freien Säure oder als Salze, von Polyoxyalkylensiloxanen, Polyoxyalkylenaminen, Alkylpolyoxyalkylenen, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylenen oder Alkylpolyglucosiden, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mol einer eine primäre Hydroxygruppe aufweisenden Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Polyoxyalkylensiloxane, Polyoxyalkylenamine, Alkylpolyoxyalkylene, Polyoxyalkylen-Blockpolymeren, Alkylamidpolyoxyalkylene und Alkylpolyglucoside mit mindestens der äquimolaren Menge eines anorganischen oder organischen halogenhaltigen Oxidationsmittels in Gegenwart einer schwachen Base und einer katalytischen Menge eines gehinderten Nitroxids umgesetzt und zur Herstellung der freien Säure sauer gestellt wird.

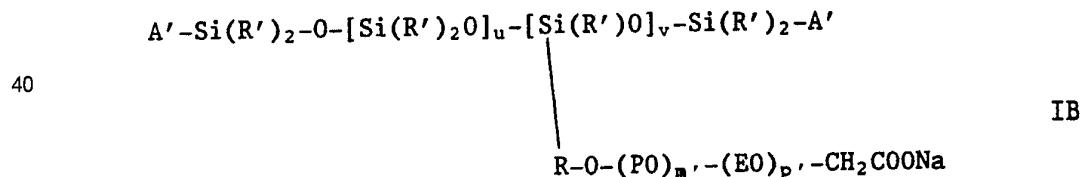
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel ein Alkalimetallhypochlorit, Alkalimetallbromit, Chlorgas, Trichlorisocyanursäure oder chloriertes Nylon 66 eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein cyclisches Nitroxid mit einem Nitroxidradikal, ein cyclisches Nitroxid mit zwei Nitroxidradikalen, ein cyclisches Nitroxid mit mehreren Nitroxidradikalen, oder ein acyclisches Nitroxid verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyoxyalkylensiloxancarboxylat eine Verbindung der Formel IA oder IB herstellt:



30 worin
 jedes R unabhängig voneinander C₁–₂₀Alkylen;
 jedes R' unabhängig voneinander C₁–₂₀Alkyl, Aryl oder Benzyl;
 jedes m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 100;
 t 0 oder eine Zahl von 1 bis 1000; und
35 jedes p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 100 bedeuten;



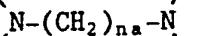
45 worin
 R für C₁₋₂₀Alkylen;
 jedes R' unabhängig voneinander für C₁₋₂₀Alkyl, Aryl oder Benzyl;
 jedes m' für 0 oder eine Zahl von 1 bis 100; und
50 jedes p' für eine Zahl von 1 bis 200 stehen;

55 bedeutet, worin R, m' und p' wie oben definiert sind, und die Summe u+v 0 oder eine Zahl von 1 bis 1000 bedeutet;
 in welchen Formeln IA und IB
 jedes EO die Einheit $-C_2H_4O-$ und
 jedes PO die Einheit $-C_3H_6O-$ darstellt.

56 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyoxyalkylenamincarboxylat eine Verbindung der Formeln IIA bis IIF herstellt:

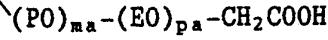
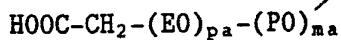


5



IIA

10



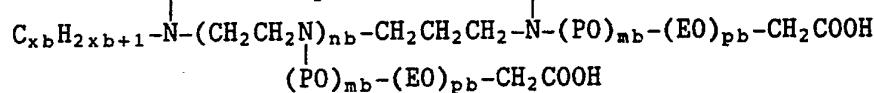
worin

jedes m_a unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 50;

15 na 0 oder eine Zahl von 1 bis 10; und

jedes p_a unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 100 bedeuten;

20



IIB

25

worin

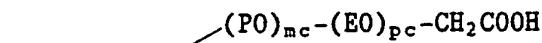
jedes m_b unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 30;

nb 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;

jedes p_b unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 3 bis 30; und

xb eine Zahl von 5 bis 24 bedeuten;

30



IIC

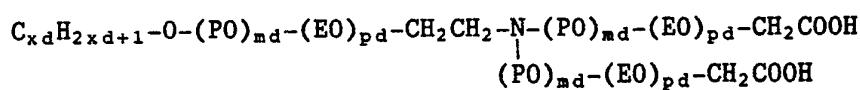
35

worin

jedes m_c unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;40 jedes p_c unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 40; und

xc eine Zahl von 6 bis 24 bedeuten;

45



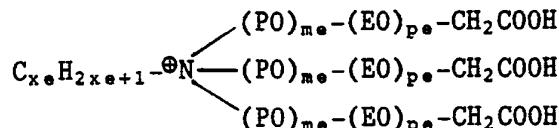
IID

worin

jedes m_d unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 20;50 jedes p_d unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 40; und

xd eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten;

55

X $^\ominus$

IIE

60

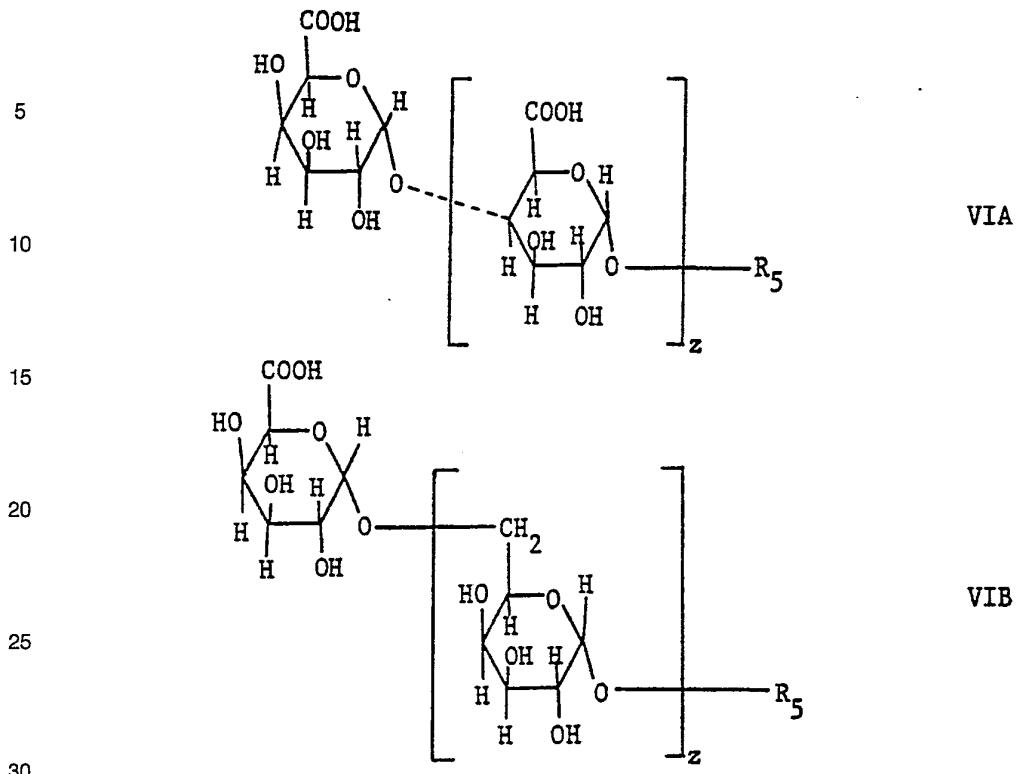
worin

jedes m_e unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 40;jedes p_e unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 20;

xe eine Zahl von 6 bis 20; und

X $^\ominus$ ein Anion bedeuten;

65



herstellt, worin

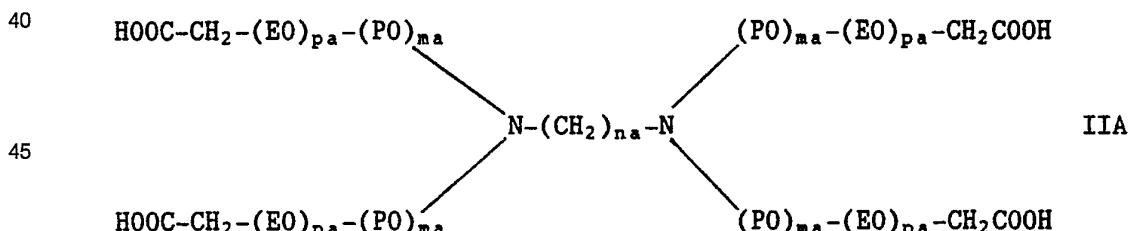
R5 η -C₁₋₂₅Alkyl; und

z eine Zahl von 0 bis 100 bedeuten.

10. Carboxylate, in Form der freien Säure oder als Salze, von Polyoxyalkylenaminen der Formeln IIA bis IIF oder von Alkylamidpolyoxyalkylenen der Formel V:

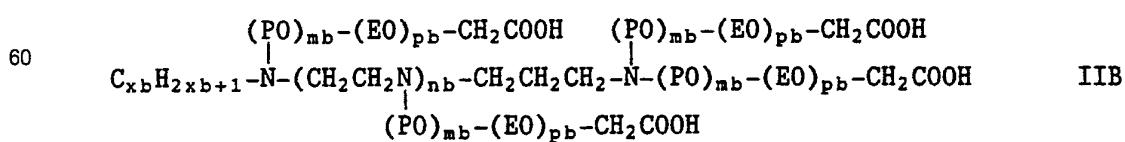
35

a) Verbindungen der Formel IIA,



50 worin
jedes ma unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 50;
na 0 oder eine Zahl von 1 bis 10; und
jedes pa unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 100 bedeuten;

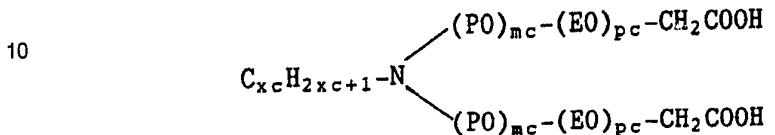
55 b) Verbindungen der Formel IIB,



65 worin

jedes mb unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 30;
 nb 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;
 jedes pb unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 30; und
 xb eine Zahl von 5 bis 24 bedeuten;

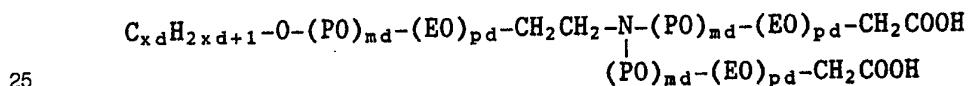
- 5 c) Verbindungen der Formel IIC,



IIC

15 worin
 jedes mc unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 10;
 jedes pc unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 40; und
 xc eine Zahl von 6 bis 24 bedeuten;

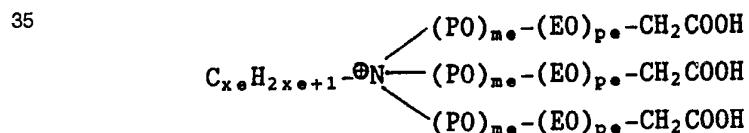
- 20 d) Verbindungen der Formel IID,



IID

30 worin
 jedes md unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 20;
 jedes pd unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 40; und
 xd eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten;

- e) Verbindungen der Formel IIE,

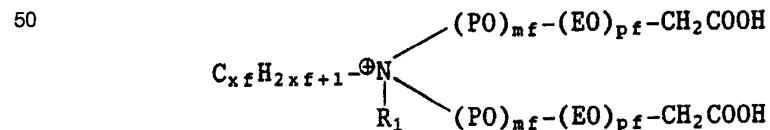


X^Θ

IIE

40 worin
 jedes me unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 40;
 jedes pe unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 20;
 xe eine Zahl von 6 bis 20; und
 X^Θ ein Anion bedeuten;

- f) Verbindungen der Formel IIF,



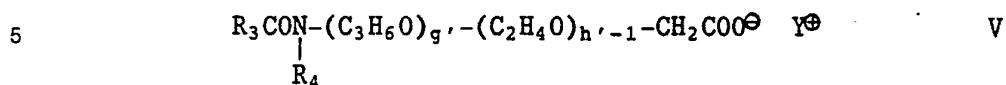
X^Θ

IIF

55 worin
 R_1 Methyl, Äthyl oder Benzyl;
 jedes mf unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 40;
 jedes pf unabhängig voneinander eine Zahl von 3 bis 20;
 xf eine Zahl von 6 bis 20; und
 X^Θ ein Anion bedeuten;
 in welchen Formeln IIA bis IIF jedes EO die Einheit $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ und
 jedes PO die Einheit $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ darstellt;

65

g) Verbindungen der Formel V,



worin

- 10 R_3 lineares oder verzweigtes C₄₋₃₀Alkyl oder Alkenyl;
 R_4 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel
 $-(C_3H_6O)_{g'}-(C_2H_4O)_{h'}-\text{CH}_2\text{COO}^\ominus \quad Y^\oplus$
- 15 jedes g' 0 oder eine Zahl von 1 bis 50;
jedes h' eine Zahl von 1 bis 50; und
jedes Y^\oplus Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation bedeuten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65