

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

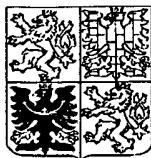
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

266-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.07.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19527630**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03213**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/05099**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 233/36
C 11 D 1/90

(71) Přihlášovatel:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Papenfuhs Bernd, Neuötting, DE;

(74) Zástupce:

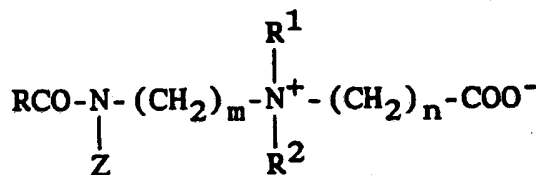
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polyhydroxyalkylamidobetainy, způsob
jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká betainových sloučenin obecného vzorce 1, kde znamená RCO zbytek alifatického acylu se 6 až 22 atomy uhlíku, Z zbytek lineárního polyhydroxyuhlovodíku nejméně se 3 případně oxalkylovanými hydroxylovými skupinami, m celé číslo 1 až 4, n celé číslo 1 až 4, R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku. Betainové sloučeniny a vodné, alkoholické nebo vodno-alkoholické roztoky nebo disperse se vyrábějí betainisací odpovídajících terciárních aminosloučenin halogenkarboxylovou kyselinou nebo její solí. Nové betainové sloučeniny a jejich roztoky jsou vhodné pro výrobu povrchově aktivních prostředků pro péči o vlasy a tělo.



CZ 266-98 A3

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Našova 2

Polyhydroxyalkylamidobetainy, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká polyhydroxyalkylamidobetainů, jejich vodných alkoholických, nebo vodno-alkoholických roztoků, způsobu výroby těchto betainů a jejich roztoků, jakož i použití nových betainových sloučenin a jejich roztoků.

Dosavadní stav techniky

Betainy jsou cenné sloučeniny ze skupiny tensidů s amfoterními ionty. V důsledku jejich dobré čisticí schopnosti a jejich dalších výhodných vlastností, zejména co se týče chování pěny a snášenlivosti pokožkou, používají se ve formě tekutých komposic především pro mytí vlasů a těla. Rozpouštědly nebo dispergačními činidly jsou obecně voda, nižší alkoholy, jako například methanol, ethanol a/nebo isopropanol, nebo jejich směsi.

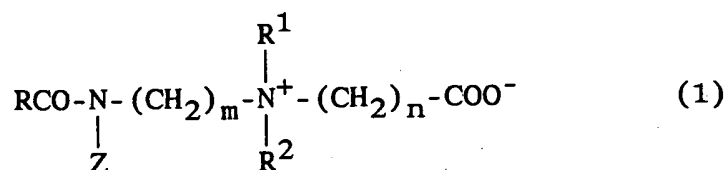
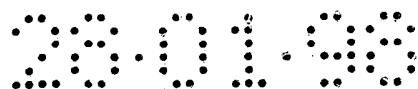
Z hlediska nákladů na skladování, dopravu a na další zpracování a použití na místě jsou žádoucí koncentrované až vysoce koncentrované (obsahující co možná nejméně rozpouštědla) a současně nízkoviskózní komposice. Komerčně dostupné roztoky betainů mají obecně obsah betainu (obsah účinné látky) nižší než 30 % hmotnostních. Při obsahu od 30 do asi 35 % hmotnostních účinné látky jde o koncentrované a při ještě vyšším obsahu účinné látky o vysoce koncentrované roztoky betainů.

Výroba betainů probíhá obecně betainisací terciárních aminosloučenin pomocí omega-halogenkarboxylové kyseliny nebo soli omega-halogenkarboxylové kyseliny ve vodném nebo vodno-alkoholickém prostředí. Pro dosažení koncentrovaných až vysoce koncentrovaných roztoků nebo dispersí betainu jsou ve stavu techniky popsány dvě varianty. Při první variantě se do reakční směsi přidá organická látka zprostředkující rozpouštění, například podle US-A-5 464 565 . Druhá varianta spočívá v tom, že se hledají betainové sloučeniny s dobrou rozpustností ve vodě nebo směsích voda/alkohol. Takovéto betainy se mohou výhodně použít také přímo pro přípravu uvedených koncentrovaných až vysoce koncentrovaných komposic. Takováto cesta je popsána v DE-A-43 07 475 . Jedná se zde betainisované aminopolyoly se zlepšenou rozpustností ve vodě ve srovnání s jinými betainovými sloučeninami. Uvést je možno také ještě DE-A-42 38 207 a DE-A-42 38 211 , kde jsou popsány ve vodě rozpustné kvarternované polyhydroxyalkylamidy mastných kyselin, což jsou kvarterní amoniové sloučeniny.

Podstata vynálezu

Nyní byla nalezena nová třída betainů, která se vyznačuje dobrou rozpustností ve vodě a poskytuje též nízkoviskózní komposice s vysokou koncentrací betainů.

Betainové sloučeniny podle předloženého vynálezu ze skupiny betainisovaných polyhydroxyalkylamidaminů odpovídají dále uvedenému vzorci (1)



ve kterém značí

RCO alifatický acylový zbytek se 6 až 22 atomy uhlíku,

Z lineární polyhydroxyuhlovodíkový zbytek s alespoň 3 popřípadě oxalkylovanými hydroxylovými skupinami,

m celé číslo od 1 do 4,

n celé číslo od 1 do 4,

R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku.

Výhodnými sloučeninami podle vynálezu se vzorcem (1) jsou ty, ve kterých značí

RCO mastný acylový zbytek s 8 až 18 atomy uhlíku,

Z zbytek alkoholického cukru, odvozeného z některého redukujícího monosacharidu nebo disacharidu, zejména z glukosy,

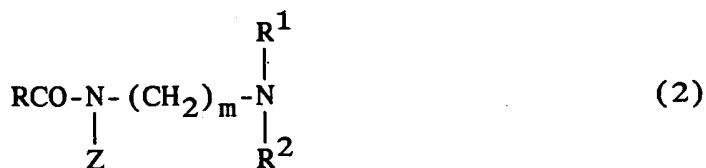
m číslo 3 ,

n číslo 1 a

R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a značí methylovou, ethylovou nebo propylovou skupinu.

Ke skupinám RCO a Z je možno uvést ještě toto: alifatický acylový zbytek RCO, kterým je výhodně uvedený mastný acylový zbytek, může být nasycený nebo nenasycený výhodně jednou až třikrát nenasycený. Jako příklady je možné uvést acylové zbytky kyseliny kaprylové, kaprinové, laurové, palmitové, stearové a olejové, jakož i acyly kyselin z kokosového tuku, loje, výhodně ze ztuženého loje, a podobné. Zbytek mastné kyseliny je často směsí dvou nebo více acylových skupin, například acylů s 12 a 14 atomy uhlíku ($C_{12/14}$), acylů s 16 a 18 atomy uhlíku ($C_{16/18}$) nebo acylů s 12 až 18 atomy uhlíku. Lineární polyhydroxyuhlovodíkový zbytek pochází, jak již bylo uvedeno výše, výhodně z alkoholických cukrů, odvozených ze skupiny redukujících cukrů, nebo derivátů redukujících cukrů. Výhodnými redukujícími cukry jsou monosacharidy, výhodně pentosy a hexosy, a oligosacharidy, výhodně disacharidy a případně též trisacharidy. Příkladem monosacharidů jsou glukosa, galaktosa, manna a talosa jako hexosy a arabinosa, ribosa a xyloza jako pentosy. Z monosacharidů jsou výhodné hexosy. Příkladem oligosacharidů (polysacharidů) jsou laktosa, maltosa, maltotriosa a podobné. Zvláště výhodné polyhydroxyalkylové zbytky pocházejí z redukujících hexos, zejména z glukosy (sorbitolový zbytek).

Betainové sloučeniny podle předloženého vynálezu obecného vzorce (1) se vyrábějí betainisací terciární aminosloučeniny obecného vzorce (2)



kde R, R¹, R², Z a m mají výše uvedený význam,

halogenkarboxylovou kyselinou obecného vzorce (3)



ve kterém má n výše uvedený význam a

X značí atom halogenu, výhodně chloru nebo bromu,

nebo její soli, výhodně soli s alkalickým kovem, ve vodě, v nižším alkoholu nebo ve směsi vody a nižšího alkoholu jako rozpouštědlech, přičemž vznikne betainová sloučenina obecného vzorce (1) .

Reakce terciární aminosloučeniny, například N,N-dimethylaminopropyl-alkyl-glukamidu (kde alkyl je alkylem mastné kyseliny) s halogenkarboxylovou kyselinou nebo solí halogenkarboxylové kyseliny s alkalickým kovem se provádí tak, že se použije terciární amin a betainisační prostředek v molárním poměru 1 : 1 až 1,2 , výhodně 1 : 1 až 1,05 . Rozpouštědlem může být voda, nižší alkohol, výhodně methanol, ethanol a/nebo isopropanol, nebo směs vody a uvedeného alkoholu. Množství rozpouštědla, které bylo vneseno do reakční směsi jako takové, nebo ve formě roztoků výchozích sloučenin, se obecně volí tak, aby roztok betainu, získaný v reakci, měl obsah betainu (účinné látky) od 30 do



asi 65 % hmotnostních, výhodně od 30 do 60 % hmotnostních, přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na roztok nebo dispersi. Teplota při reakci činí obecně 60 až 110 °C, výhodně od 70 do 100 °C. Betainizační reakce, probíhající při atmosférickém tlaku, se nechá běžet tak dlouho, dokud se nedosáhne požadované přeměny.

Hodnota pH reakční směsi se od počátku do konce reakce udržuje v rozmezí 7 až 12, výhodně 7 až 10. Pro nastavení a udržování uvedené hodnoty pH slouží výhodně hydroxidy alkalických kovů, které se přidávají do reakční směsi, pokud bez toho nemá uvedenou hodnotu pH, jako například při použití sodné soli kyseliny monochloroctové.

Při výhodném pracovním postupu se předloží terciární amin a rozpouštědlo. Směs se zahřeje na teplotu 70 až 100 °C a do zahřátého roztoku aminu se za udržování uvedené teploty přidává pro jeden mol aminové sloučeniny 1 až 1,2 mol, výhodně 1 až 1,05 mol halogenkarboxylové kyseliny ve formě 60% až 80% vodného roztoku a hydroxid alkalického kovu ve formě 30% až 50% vodného roztoku pro nastavení hodnoty pH roztoku nebo reakční směsi na 7 až 12, výhodně 7 až 10. Přídavek roztoku halogenkarboxylové kyseliny a roztoku hydroxidu alkalického kovu se provádí střídavě a po částech, v asi 3 až 4 porcích, přičemž se začíná halogenkarboxylovou kyselinou. Po každém do reakční směsi vneseném přídávku roztoku halogenkarboxylové kyseliny a roztoku hydroxidu alkalického kovu se nechá směs doreagovat, dokud není halogenkarboxylová kyselina zreagovaná, popřípadě dokud se nedosáhne rovnoměrné hodnoty pH. Po ukončení těchto přídavek se reakční směs ponechá dále při teplotě 70 až 100 °C a při atmosférickém tlaku, dokud se nezíská požadovaný roztok betainu. Získané betainové

roztoky obsahují vedle rozpouštědla a malého množství soli alkalického kovu betainovou sloučeninu podle předloženého vynálezu ve vysoké koncentraci. Může se získat v čisté formě po odělení rozpouštědla a soli. To je obyčejně zbytečné, protože aminoxidy podle vynálezu se beztoho používají především v roztocích.

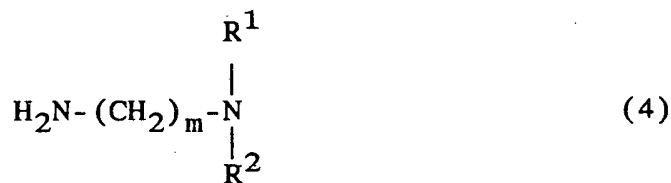
Roztoky betainisovaných polyhydroxyalkylamidaminů podle předloženého vynálezu jsou tvořeny v podstatě ze

- A) 30 až 65 % hmotnostních, výhodně 30 až 60 % hmotnostních, alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce (1) a
- B) vody, nižšího alkoholu, nebo směsi vody a nižšího alkoholu jako zbytkem do 100 % hmotnostních.

Hmotnostní procenta jsou vždy vztahována na roztok. Roztoky podle předloženého vynálezu se vyrobí výše popsáním způsobem.

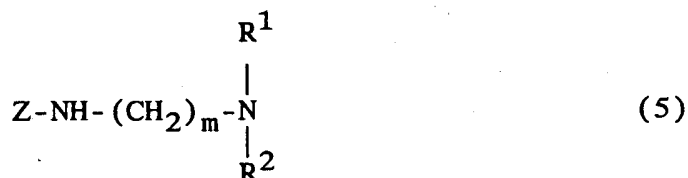
Aminosloučeniny o uvedeném vzorci (2), potřebné pro výrobu betainů a jejich roztoků podle vynálezu, se výhodně získají

- a) Reakcí polyhydroxyuhlovodíkové sloučeniny, u které se odvozuje zbytek Z ze vzorce (1) nebo (2), s aminem obecného vzorce (4)



kde m, R¹ a R² mají výše uvedený význam,

ve vodném, nebo vodně alkoholickém prostředí v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru na polyhydroxyalkylamin obecného vzorce (5)



kde Z, m, R¹ a R² mají výše uvedený význam, a

b) reakcí produktu získaného v kroku a), tvořeného v podstatě polyhydroxyalkylaminem obecného vzorce (5) s alkylesterem mastné kyseliny o vzorci (6)



kde R má výše uvedený význam a

R³ je alkylová skupina s 1 až 3 atomy uhlíku,

na polyhydroxylamidamin uvedeného vzorce (2).

Dále jsou blíže popsány kroky a) a b) :

Krok a) je redukční aminace polyhydroxylované sloučeniny výše uvedeného typu jako monosacharidových nebo disacharidových sloučenin, výhodně hexos, jako je například glukosa, s aminem o vzorci (4). Cukerná sloučenina a aminová sloučenina se používají v molárním poměru asi 1 : 1 až



1,2. Rozpouštědlo, kterým je výhodně voda nebo směs vody a nižšího alkoholu, jako je například methanol, ethanol a/nebo isopropanol, se použije v množství asi 30 až 50 % hmotnostních, vztaženo k vytvořenému polyhydroxylaminu. Jako katalyzátory se mohou použít obvyklé hydrogenační katalyzátory, jako je například palladium na aktivním uhlí, chromitan mědi a zejména Raneyův nikl, v množství 0,1 až 3 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 1 % hmotnostní, vztaženo na aminovanou sloučeninu cukru. Reduktivní aminační reakce se provádí při teplotě od 40 do 150 °C, výhodně 50 až 120 °C a při tlaku vodíku od 1,0 do 20,0 MPa, výhodně od 2,0 do 10,0 MPa. Sloučenina aminocukru podle vzorce (5) se získává v prakticky kvantitativním výtěžku.

V kroku b) se reakční produkt, získaný v kroku a), případně po odfiltrování katalyzátoru, acyluje v přítomnosti basického katalyzátoru asi 1 mol esteru mastné kyseliny o vzorci (6) na jeden mol sloučeniny aminocukru. Toto se provádí výhodně při teplotě od asi 60 do 130 °C, například varem reakční směsi pod zpětným chladičem, a vede k acylovanému aminocukru vzorce (2).

Betainové sloučeniny podle vynálezu vykazují nečekaně dobré vlastnosti. Jsou až do vysokých koncentrací rozpustné ve vodě, nižších alkoholech, nebo v jejich směsích při teplotě místnosti (20 až 25 °C). Koncentrované až vysoce koncentrované roztoky jsou překvapivě při teplotě místnosti nízkoviskózní, to znamená jsou dobře tekuté, slévatelné, čerpatelné a podobně. Vodné, alkoholické nebo vodně alkoholické betainové roztoky podle vynálezu se dále vyznačují vysokou číroostí, lidskému oku se jeví jako vodojasné, a stálostí při skladování. Betainy podle vynálezu vycházejí z obnovitelných surovin a jsou biologicky odbouratelné, což

představuje další výhodu těchto tensidových sloučenin s vynikající povrchovou aktivitou. Pro tento souhrn vlastností se betainy a betainové roztoky podle vynálezu výhodně používají pro výrobu povrchově aktivních přípravků pro péči o vlasy a tělo.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále na příkladech provedení blíže vysvětlen.

P ř í k l a d 1

Do pětihrdlé baňky, vybavené zpětným chladičem, míchadlem, teploměrem a dvěma kapacími nálevkami se předložilo 113,6 g (0,25 mol) 96% N,N-dimethylaminopropyl-C_{12/14}-glukamidu a 233,1 g destilované vody a za míchání se zahřálo na 80 až 85 °C. Následně se během 15 minut při této teplotě plynule přikapalo 10,2 g (87 mmol) 80% vodného roztoku kyseliny monochloroctové, reakční směs se míchala po dobu 30 minut, potom se v průběhu 10 minut přidalo 7,3 g (91 mmol) 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a reakční směs se pak míchala dalších 5 minut. Tento postup se ještě dvakrát opakoval, načež byla reakce po doreagování po dobu 180 minut ukončena. Pro ještě dokonalejší ukončení reakce se reakční teplota zvýšila na 90 až 95 °C, ještě jednou se přidalo 1,1 g (14 mmol) roztoku hydroxidu sodného pro zachování hodnoty pH 8 až 9 a směs se míchala po dobu 8 hodin. Získaný čirý roztok sestává v podstatě ze 32 % hmotnostních betainu obecného vzorce (1), přičemž RCO značí C_{12/14}-mastný acylový zbytek, m je číslo 3, n je číslo 1, Z značí sorbitylový zbytek a R¹ a R² značí methylovou skupinu, chloridu sodného a vody do 100 % hmotnostních.

Roztok je nízkoviskosní a tedy dobře nalévatelný.

P ř í k l a d 2

Vsázka :

113,6 g (0,25 mol) N,N-dimethylaminopropyl-C_{12/14}-glukamidu

117,5 g destilované vody

30,6 g 80% vodného roztoku kyseliny monochlor-
octové a

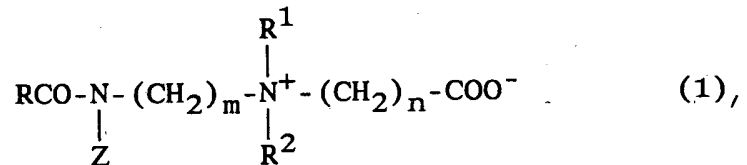
23,0 g (0,285 mol) 50% vodného roztoku chloridu sodného.

Reakce se prováděla analogicky s příkladem 1. Získaný čirý roztok, sestává v podstatě ze 45 % hmotnostních betainu obecného vzorce (1), přičemž RCO značí C_{12/14}-mastný acylový zbytek, m je číslo 3, n je číslo 1, Z značí sorbitylový zbytek a R¹ a R² značí methylovou skupinu, chloridu sodného a vody do 100 % hmotnostních. Roztok je přes svůj vysoký obsah betainu při teplotě místnosti nízkoviskosní (dobře nalévatelný) a stabilní při skladování a nevykazuje také po delší době skladování žádný zákal nebo vysrážení.

Mgr. Miloš VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Malborská 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polyhydroxyalkylamidobetainy obecného vzorce (1)



ve kterém značí

RCO alifatický acylový zbytek se 6 až 22 atomy uhlíku,

Z lineární polyhydroxyuhlovodíkový zbytek sz alespoň 3 popřípadě oxalkylovanými hydroxylovými skupinami,

m celé číslo od 1 do 4,

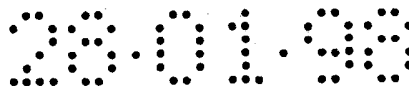
n celé číslo od 1 do 4,

R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku a

R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo hydroxyalkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku.

2. Betainy podle nároku 1 obecného vzorce (1) , ve kterém značí

RCO mastný acylový zbytek s 8 až 18 atomy uhlíku,



kde R, R¹, R², Z a m mají výše uvedený význam,

halogenkarboxylovou kyselinou obecného vzorce (3)



ve kterém má n výše uvedený význam a

X značí atom halogenu,

nebo její soli, ve vodě, v nižším alkoholu nebo ve směsi vody a nižšího alkoholu jako rozpouštědlech.

5. Způsob podle nároku 4 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pro jeden mol terciární aminosloučeniny použije 1 až 1,2 mol halogenkarboxylové sloučeniny nebo soli halogenkarboxylové sloučeniny a že se rozpouštědlo použije v množství, potřebném pro dosažení obsahu betainu v roztoku po reakci 30 až 65 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost roztoku a betainisační reakce se provádí při teplotě v rozmezí 60 až 110 °C a při hodnotě pH reakční směsi 7 až 12 .

6. Způsob podle nároku 4 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

a) připraví směs terciárního aminu a rozpouštědla a tato směs se zahřeje na teplotu 70 až 100 °C ,

b) do zahřátého roztoku aminu se přidá po částech a střídavě pro jeden mol aminové sloučeniny 1 až 1,2 mol halogenkarboxylové kyseliny ve formě 60% až 80% vodného roztoku a hydroxid alkalického kovu ve formě 30% až 50% vodného roztoku pro udržení hodnoty pH směsi na 7 až 12 , za zachování uvedené teploty 70 až 100 °C , přičemž se

začíná roztokem halogenkarboxylové kyseliny a po každém, do reakční směsi vneseném přídávku roztoku halogenkarboxylové kyseliny a roztoku hydroxidu alkalického kovu se nechá směs doreagovat, přičemž potom se

c) získaná reakční směs ponechá dále při teplotě 70 až 100 °C , dokud se nezíská požadovaný roztok betainu.

7. Vodné, alkoholické nebo vodno-alkoholické roztoky polyhydroxyalkylamidobetainů podle nároku 1 , sestávající v podstatě ze

A) 30 až 65 % hmotnostních alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce (1) a

B) vody, nižšího alkoholu, nebo směsi vody a nižšího alkoholu jako zbytku do 100 % hmotnostních,

přičemž hmotnostní procenta jsou vztažena na roztok.

8. Roztok podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složka A) je obsažena v množství 30 až 60 % hmotnostních.

9. Použití polyhydroxyalkylamidobetainů podle nároku 1 pro výrobu povrchově aktivních prostředků pro péči o vlasy a tělo.

10. Použití vodných, alkoholických nebo vodno-alkoholických roztoků podle nároku 7 pro výrobu povrchově aktivních prostředků pro péči o vlasy a tělo.