



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 21 249 T2 2004.12.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 015 536 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 21 249.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/SE98/01433**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 935 463.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/10462**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **04.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.12.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C11D 1/62**  
**C11D 1/65**

(30) Unionspriorität:

**9703089 27.08.1997 SE**

(73) Patentinhaber:

**Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL**

(74) Vertreter:

**Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**SKÖLD, Rolf, S-444 41 Stenungsund, SE;**  
**GUSTAVSSON, Bodil, S-424 50 Angered, SE**

(54) Bezeichnung: **KATIONISCHE ZUCKERTENSIDE AUS ETHOXYLIERTEN AMMONIUMVERBINDUNGEN UND REDUZIERENDEN SACCHARIDEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Zuckertenside mit verbesserter Bioabbaubarkeit, die als Hydrotropika für Tenside, insbesondere für nicht-ionische Alkylenoxidaddukte in alkalischen Lösungen, und als Reinigungsmittel für harte Oberflächen verwendet werden können. Sie werden aus ethoxylierten quaternären Ammoniumverbindungen und reduzierenden Sacchariden oder Alkyglycosiden erhalten.

**[0002]** Oberflächenaktive nicht-ionische Alkylenoxidaddukte werden als wesentliche Entfettungs- und/oder Dispergierkomponenten in alkalischen Reinigungszusammensetzungen in weitem Umfang verwendet. Ihre Löslichkeit in Reinigungszusammensetzungs-Konzentraten ist aber in Anwesenheit großer Mengen an Elektrolyten, wie Alkali und/oder alkalischen Komplexbildnern begrenzt.

**[0003]** Es ist vorher bekannt gewesen, dass kationische Tenside, wie ethoxylierte Fettamine (etwa 14 bis 20 mol Ethylenoxid pro mol Fettamin), die durch ein Alkylierungsmittel, z. B. Methylchlorid oder Dimethylsulfat, quaternisiert worden sind, ausgezeichnete hydrotrope Mittel für nicht-ionische Alkylenoxidaddukte sind und auch selbst gute Reinigungsmittel sind. Unter Umwelts Gesichtspunkten sind sie aber weniger wünschenswert, da sie nicht ohne weiteres bioabbaubar sind.

**[0004]** Beispiele für kationische Zuckertenside können in WO 9529183, WO 9015809, EP 0432646, DE 42 38 212, JP 04193891 und US 3931148 gefunden werden.

**[0005]** Der Hauptzweck der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Produkten, die ausgezeichnete Hydrotropika für Tenside darstellen.

**[0006]** Ein anderer Zweck ist die Bereitstellung von hydrotropen Mitteln mit verbesserter Bioabbaubarkeit gegenüber den früher verwendeten kationischen Tensiden.

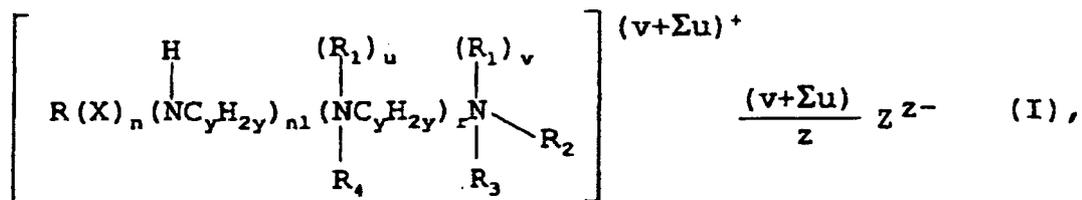
**[0007]** Noch ein anderer Zweck ist die Bereitstellung von hydrotropen Mitteln, die zum Reinigungsvermögen der Tenside beitragen.

**[0008]** Es ist nun festgestellt worden, dass der genannte Hauptzweck erreicht wird, indem als Hydrotropikum ein kationisches Zuckertensid mit mindestens einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe, wobei mindestens ein Substituent eine Alkylenoxy enthaltende Gruppe ist, welche an einen Saccharidrest durch eine glycosidische Bindung gebunden ist, verwendet wird. Vorzugsweise weist der Substituent die Formel  $(AO)_s((G)_g)$  auf, worin AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, G ein Saccharidrest ist, g eine Zahl von 1 bis 10 ist und s eine Zahl von 1 bis 12 ist.

**[0009]** Das kationische Zuckertensid nach der Erfindung kann hergestellt werden durch Umsetzen

- a) einer Aminverbindung mit mindestens einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe, worin mindestens ein Substituent eine Hydroxyalkyl enthaltende Gruppe ist, und
- b) einem reduzierenden Saccharid oder einem Alkyglykosid, worin die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, zumindest teilweise in Anwesenheit einer Säure. Der Substituent, der an der quaternären Ammoniumgruppe gebunden ist, hat vorzugsweise die Formel  $(AO)_sH$ , wobei AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und s eine Zahl von 1 bis 12 ist.

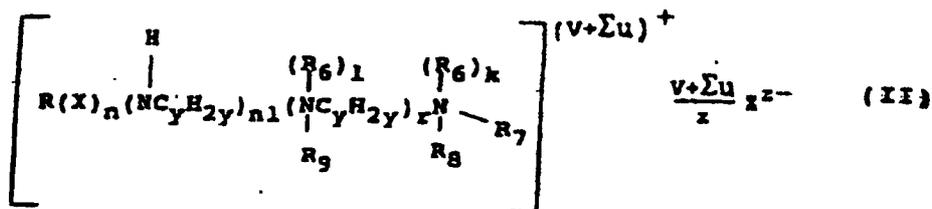
**[0010]** Geeignete Zuckertenside nach der Erfindung haben die Formel



worin R eine aliphatische Gruppe mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,  $R_1$  eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  $(AO)_s(G)_p$  ist,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig eine Gruppe  $(AO)_s(G)_p$ , eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, s 0 bis 12, bevorzugt 1 bis 6, ist und  $\Sigma s = 1-25$ , bevorzugt 3 bis 15, G ein Saccharidrest ist, der an den Rest des Moleküls durch eine

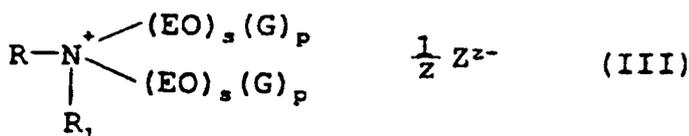
glycosidische Bindung gebunden ist, und p (der Polymerisationsgrad) 0 bis 10 ist,  $\Sigma p = 1-20$ ,  $r = 0-3$ ,  $y = 2-3$ ,  $X = C$  oder  $COO(AO)_t(C_qH_{2q})$  oder  $O(AO)_t(C_qH_{2q})$ ,  $n = 0$  oder  $1$ ,  $n_1 = 0$  ist, außer dass wenn  $X = CO$  ist, dann  $n_1 = 1$  ist,  $q = 2-4$ ,  $t = 0-2$ ,  $u = 0$  oder  $1$  und  $v = 0$  oder  $1$ , mit der Maßgabe, dass die Summe  $(v + \Sigma u)$  1 bis 3, bevorzugt 1, ist,  $Z$  ein Anion, vorzugsweise ein einwertiges Anion, wie  $Cl^-$  oder Methylsulfat, ist, und  $z$  die Ladung des Anions  $Z$  ist. Die Stickstoffatome, bei denen  $u$  oder  $v = 1$  ist, sind quaternär und weisen somit eine permanente positive Ladung auf. Diese kationischen Zuckertenside weisen im Vergleich mit den vorher bekannten kationischen hydrotropen Mitteln eine wesentlich verbesserte Bioabbaubarkeit auf. Sie sind auch vergleichbare oder bessere Hydrotropika für Tenside, insbesondere für nicht-ionische Alkoxylate, und vereinen die verbesserte Bioabbaubarkeit und gute Hydrotropie mit einem überraschend großen Beitrag zum Reinigungsvermögen von Reinigungszusammensetzungen ebenso wie einer wertvollen Dispergierwirkung.

[0011] Das Produkt (I) kann hergestellt werden durch Umsetzen a) eines reduzierenden Saccharids oder eines Alkylglycosids und b) einer quaternären Ammoniumverbindung mit der Formel

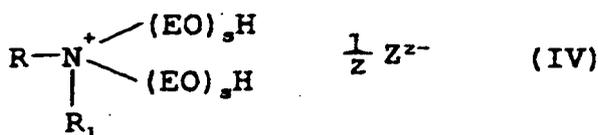


worin  $R_6$  unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  $-CH_2CH_2OH$  ist,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  unabhängig eine Gruppe  $(AO)_sH$ , eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  $l = 0$  oder  $1$  und  $k = 0$  oder  $1$ , mit der Maßgabe, dass die Summe  $(k + \Sigma l)$  1 bis 3, vorzugsweise 1, ist, und  $R$ ,  $AO$ ,  $s$ ,  $X$ ,  $n$ ,  $n_1$ ,  $y$ ,  $r$ ,  $z$  und  $Z$  die gleiche Bedeutung wie in Formel I aufweisen. Die Stickstoffatome, bei denen  $k$  oder  $l = 1$  sind, sind quaternär und weisen somit eine permanente positive Ladung auf. Da die Verbindungen II aufgrund einer begrenzten Anzahl von Oxyethyleinheiten ziemlich hydrophob sind, zeigen sie keine oder nur begrenzte hydrotrope Effekte. Auch das Reinigungsvermögen der Verbindungen mit der Formel II ist schlecht. Die erhaltene Reaktionsmischung enthält wesentliche Mengen sowohl an kationischem Zuckertensid I als auch an quaternärer Ammoniumverbindung II. Diese Produktmischung kann vorteilhafterweise ohne irgendeine Reinigung als Hydrotropikum verwendet werden. Normalerweise beträgt das Verhältnis zwischen dem kationischen Zuckertensid I und der quaternären Ammoniumverbindung II 1 : 3 bis 9 : 1.

[0012] Geeignete Beispiele für die kationischen Zuckertenside und die quaternären Ammoniumverbindungen sind solche mit den Formeln



worin  $R$  eine aliphatische Gruppe mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,  $R_1$  eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppe  $C_2H_4O(G)_p$  ist,  $G$  ein Saccharidrest ist, der an die Polyethylenoxykette durch eine glycosidische Bindung gebunden ist, und  $p$  (der Polymerisationsgrad) 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, ist,  $\Sigma p = 1$  bis 15, vorzugsweise 1 bis 8, ist,  $EO$  eine Ethylenoxygruppe ist,  $s = 1$  bis 12 ist,  $\Sigma s = 2$  bis 15, vorzugsweise 5 bis 12, ist,  $Z$  und  $z$  die in Formel I genannte Bedeutung aufweisen, und



worin  $R$ ,  $R_1$ ,  $EO$ ,  $Z$ ,  $z$  und  $s$  die gleiche Bedeutung wie in Formel III aufweisen, außer dass  $p$  in der Gruppe  $R_1$  0 ist.

[0013] Geeignete Beispiele von hydrophoben Gruppen  $R$  in Formel I bis IV sind Hexyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Kokosfettalkyl, Lauryl, Oleyl, Rapsölalkyl und Talgalkyl.

[0014] Kationische Zuckertenside III werden ohne weiteres durch Umsetzen eines reduzierenden Saccharids und der quaternären Ammoniumverbindung der Formel IV hergestellt. Die Reaktionsmischungen, die wesent-

liche Mengen sowohl von der Verbindung III als auch von der Verbindung IV enthalten, werden bevorzugt als Hydrotropika ohne irgendeine Trennung der Verbindungen verwendet, hauptsächlich weil eine solche Trennung ein kostspieliger Vorgang ist. Die Relation zwischen dem kationischen Zuckertensid und der quaternären Ammoniumverbindung kann zwischen 1 : 3 und 9 : 1, bevorzugt zwischen 2 : 3 und 9 : 1, variieren.

**[0015]** Kationische Tenside mit Zuckerresten sind durch die Veröffentlichungen DE 44 13 686 und JP 4-193891 bekannt. Die Tenside aus DE 44 13 686 mit quaternären Ammoniumgruppen werden hergestellt durch Umsetzen von Glycosiden mit quaternären halogenierten Verbindungen oder quaternären Epoxyverbindungen. Die Verknüpfung zwischen dem Zuckerrest und dem kationischen Teil ist eine Etherverknüpfung. Die Produkte könnten auch hergestellt werden, indem zuerst das Glycosid mit einer halogenierten Verbindung umgesetzt wird und anschließend mit einem Amin umgesetzt wird. Anwendungen für diese Produkte sind z. B. als Komponenten in Reinigungsmitteln.

**[0016]** In JP 4-193891 werden kationische Zuckertenside durch das folgende Verfahren hergestellt: Ein reduzierendes Saccharid oder ein Alkylglycosid werden mit einem Polyalkylenglycolhalohydrin in Anwesenheit eines sauren Katalysators umgesetzt, um ein Polyoxyalkylenhalohydringlycosid zu erhalten. Dieses Produkt wird weiter mit einer Aminverbindung umgesetzt, wodurch das Chlor verdrängt wird, und das sich ergebende Amin wird dann z. B. durch Methylchlorid oder Dimethylsulfat quaternisiert. Die Quaternisierung konnte auch durch direktes Umsetzen des halogenierten Zwischenprodukts mit einem tertiären Amin erfolgen.

**[0017]** Diese Produkte werden als milde Tenside mit guter Bioabbaubarkeit verwendet. Das Verfahren zu ihrer Herstellung erfordert aber die Herstellung des Polyalkylenglycolmonohalohydrin-Zwischenprodukts, wobei das Ausgangsmaterial 2-Chlorethanol ist, welches heute nur in kleinem Maßstab hergestellt wird und ferner eine hochgiftige und reizende Substanz ist. Um Polyalkylenglycolmonochlorhydrin zu erhalten, wird das 2-Chlorethanol in Anwesenheit eines sauren Katalysators alkoxyliert. Das Glycosidierungsverfahren, welches dann folgt, verwendet ein aufwändiges und teures Aufarbeitungsverfahren mit Destillation oder Lösungsmittlextraktion, das durchgeführt wird, um nicht umgesetztes Polyalkylenglycolhalohydrin loszuwerden.

**[0018]** Das Verfahren beinhaltet zumindest folgende Schritte: Herstellung von Polyalkylenglycolhalohydrin, Herstellung von Polyoxyalkylenhalohydringlycosid und zuletzt. Herstellung von quaternärem Ammoniumalkylaminopolyoxyalkylenglycosid durch Umsetzung mit einem tertiären Amin. Wenn stattdessen ein primäres oder sekundäres Amin verwendet wird, sind zusätzliche Schritte erforderlich, um eine Quaternisierung zu erreichen. Ferner wird im zuletzt genannten Fall anorganisches Salz gebildet, das durch Filtrieren des Produkts entfernt wird.

**[0019]** Bei der vorliegenden Erfindung wird eine andere Syntheseroute verwendet, um kationische Zuckertenside zu erhalten. Das allgemeine Verfahren zur Herstellung der Produkte mit der Formel I nach der Erfindung beinhaltet eine Einstufenreaktion zwischen einer quaternären alkoxylierten Ammoniumverbindung II und einem reduzierenden Saccharid oder einem Alkylglycosid. Die Verbindung II wird durch dem Fachmann bekannte herkömmliche Verfahren erhalten. Die Reaktion zwischen II und dem Saccharid ist eine Glycosidierung und sie kann folgendermaßen durchgeführt werden: Verbindung II wird auf eine Reaktionstemperatur von 85 bis 120°C erwärmt und das Saccharid wird in einer Menge zwischen 0,5 und 12 mol, bevorzugt zwischen 1,5 und 6 mol, Saccharid/mol quaternäre Ammoniumverbindung zugegeben. In Abhängigkeit von dem verwendeten Amin kann das kationische Zuckertensid I 1, 2, 3 oder mehr Saccharidreste (G)<sub>p</sub>, worin G und p die in Formel I aufgeführte Bedeutung aufweisen, enthalten. Der Saccharidreaktant wird bezüglich der Anzahl an gewünschten Glycosidbindungen bevorzugt im Überschuss zugegeben, da das Saccharid auch die Neigung besitzt, mit mehr Saccharideinheiten zu kondensieren. Diese Kondensation wird in den Formeln durch den Polymerisationsgrad p angezeigt. Die Reaktion wird durch eine starke Säure katalysiert, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Schwefelsäure, die zur Reaktionsmischung in einer Menge zwischen 0,1 bis 4 mol-%, bevorzugt zwischen 0,7 und 2,1 mol-%, der Verbindung II zugegeben werden kann. Wenn die Verbindung II mit einem Alkylglycosid umgesetzt wird, ist das Verfahren eine Umglycosidierungsreaktion. Um die Entfernung von Wasser oder Alkohol aus der Reaktionsmischung zu unterstützen, wird das Verfahren untervermindertem Druck (50 bis 70 mbar) durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt sehr von der Temperatur ab und variiert zwischen weniger als 1 h bis 6 h. Wenn kein Wasser oder Alkohol mehr abdestilliert, wird das Produkt neutralisiert.

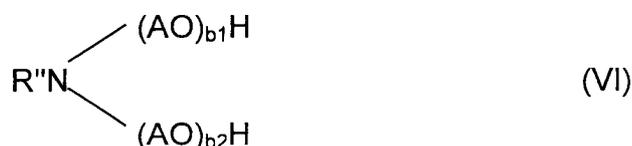
**[0020]** Das Verfahren zur Herstellung des kationischen Zuckertensids der Erfindung ist schnell und bequem. Die Ausgangsmaterialien sind ohne weiteres verfügbar und das Verfahren erfordert keine Aufarbeitung der Reaktionsmischung. Die Zugabe eines Überschusses an quaternärer Ammoniumverbindung bei der Glycosidierungsreaktion ist nicht notwendig. Es wird eher das Saccharid oder das Alkylglycosid im Überschuss zugegeben, um Produkte mit mehreren, angebondenen Saccharideinheiten zu ergeben.

**[0021]** In wässriger, alkalischer Lösung zeigen die kationischen Zuckertenside nach der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete hydrotrope Wirkungen bei Tensiden wie nicht-ionischen Alkoxylaten. Diese Alkoxylate können eine hydrophobe Gruppe mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei es sich bevorzugt um eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Acylgruppe mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen handelt. Geeignete Beispiele für diese nicht-ionischen Tenside sind Alkylenoxidaddukte, die durch Alkoxylierung eines Alkohols, eines Amins oder eines Amids erhalten werden. Ein Beispiel sind Verbindungen mit der Formel



worin R' eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, a 2 bis 12, bevorzugt 3 bis 10, ist und AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Anzahl an Ethylenoxygruppen mindestens 50% der Gesamtanzahl an Alkylenoxygruppen ausmacht. Die Gruppe R' kann verzweigt-kettig oder geradkettig, gesättigt oder ungesättigt, aromatisch oder aliphatisch sein. Beispiele für Kohlenwasserstoffgruppen R' sind: 2-Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Kokosfettalkyl, Lauryl, Oleyl, Rapsölalkyl, Talgfettalkyl, Octylphenol und Nonylphenol. Besonders geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind solche, die aus Oxoalkoholen, Guerbet-Alkoholen, Methyl-substituierten Alkoholen mit 2 bis 4 Gruppen, die die Formel  $-CH(CH_3)-$  in der Alkylkette aufweisen, und geradkettigen Alkoholen erhalten werden.

**[0022]** Ein anderes Beispiel für geeignete nicht-ionische Tenside sind Verbindungen mit der Formel



worin R'' eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Acylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, AO die gleiche Bedeutung wie in Formel V hat und die Summe von  $b_1$  und  $b_2$  2 bis 12 und bevorzugt 3 bis 10 ist. Die Kohlenwasserstoffgruppe und die Acylgruppe können aromatisch oder aliphatisch, verzweigt-kettig oder geradkettig, gesättigt oder ungesättigt sein. Beispiele für geeignete Gruppen sind 2-Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Kokosfettalkyl, Lauryl, Oleyl, Rapsölalkyl, Talgfettalkyl und die entsprechenden aliphatischen Acylgruppen. Wenn R'' in der Formel VI eine Acylgruppe ist, ist vorzugsweise  $b_1$  und/oder  $b_2$  0, während, wenn das Stickstoffatom ein Amin-Stickstoff ist,  $b_1$  und  $b_2$  vorzugsweise beide von 0 verschieden sind.

**[0023]** Die kationischen Zuckertenside der Erfindung werden gewöhnlich in alkalischen Zusammensetzungen mit einem pH-Wert über 8, vorzugsweise 9 bis 13, für den Einsatz in der Reinigung von harten Oberflächen, wie der Entfettung von Metall und Kunststoff, für das Geschirrspülen und die Autowäsche, verwendet. Ein geeignet formuliertes Zusammensetzungskonzentrat kann enthalten

- 0,5 bis 20 Gew.-% eines oberflächenaktiven, nicht-ionischen Alkylenoxidaddukts,
- 0,2 bis 20 Gew.-% einer Mischung bestehend aus einem kationischen Zuckertensid nach der Formel I und einer Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 3 bis 9 : 1,
- 0,5 bis 30 Gew.-% Alkali und/oder von Polyelektrolyten wie alkalischen Komplexbildnern,
- 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Komponenten in Reinigungszusammensetzungen, wie anderen Tensiden, anderen hydrotropen Mitteln, Verdickungsmitteln, Lösungsmitteln, farbgebenden Mitteln, die Wiederabsetzung von Schmutz verhindernde Mitteln, Entfrostsstabilisatoren, Konservierungsmitteln, Korrosionsschutzmitteln, Schaumregulatoren usw. und
- 30 bis 98,8 Gew.-% Wasser.

**[0024]** Die Konzentrate werden gewöhnlich vor dem Einsatz mit Wasser verdünnt und die gebrauchsfertige Lösung kann auf eine Konzentration von 0,05 bis 15 Gew.-% Alkali und/oder alkalischen Komplexbildnern verdünnt werden.

**[0025]** Der Komplexbildner im Konzentrat kann anorganisch, aber auch organisch sein. Typische Beispiele für anorganische Komplexbildner, die in dem alkalischen Reinigungskonzentrat verwendet werden, sind Alkalisalze von Silicaten und Phosphaten, wie Natriumtripolyphosphat, Natriumorthophosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumphosphat, polymere Natriumphosphate und die entsprechenden Kaliumsalze. Typische Beispiele für organische Komplexbildner sind alkalische Aminopolymersphosphate, organische Phosphate, Polycarboxylate, wie Citrate; Aminocarboxylate, wie Natriumnitrilotriacetat ( $Na_3NTA$ ), Natriumethyldiamintetraacetat, Natriumdiethylentriaminpentaacetat, Natrium-1,3-propyldiamintetraacetat und Natriumhydroxyethylethyldiamintriacetat.

**[0026]** Die folgenden Beispiele sind für die Erfindung veranschaulichend und sollen nicht als sie beschränkend aufgefasst werden.

**[0027]** In den Beispielen 1 bis 5 wird die Herstellung einiger veranschaulichender Beispiele der quaternären Zuckertenside der vorliegenden Erfindung beschrieben. In Beispiel 6 wird die verbesserte Bioabbaubarkeit der quaternären Zuckertenside im Vergleich mit hydrotropen Mitteln nach dem Stand der Technik demonstriert. In den Beispiel 7 und 8 wird gezeigt, dass die kationischen Tenside der vorliegenden Erfindung bessere Hydrotropika sind als die kationischen, hydrotropen Verbindungen nach dem Stand der Technik, sowohl bezüglich der erforderlichen Menge an Hydrotropikum, um eine klare Lösung bei gegebenen Konzentrationen von nicht-ionischem Tensid und alkalischen Komplexbildnern zu ergeben, als auch bezüglich der Menge an Komplexbildner, die in einem isotropen, alkalischen Reinigungskonzentrat enthalten sein kann. In Beispiel 9 wird das verbesserte Reinigungsvermögen im Vergleich mit hydrotropen Mitteln nach dem Stand der Technik demonstriert.

#### Beispiel 1

**[0028]** 1 mol Kokosaminethoxylat (1, mol Kokosamin + 8 mol Ethylenoxid), das mit Methylchlorid quaternisiert war, wurde auf 100°C erwärmt. 2 mol Glucose und 1,4 mol-% (bezogen auf die quaternäre Verbindung) p-Toluolsulfonsäure wurden zu der quaternären Verbindung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2,5 h zwischen 98 und 106°C bei einem verminderten Druck (50 bis 70 mbar) gehalten. Schließlich wurde das Produkt neutralisiert, indem zuerst Natriummethylat und dann Natriumcarbonat zugegeben wurden. Die Produktmischung enthielt etwa 42% (Gew./Gew.) nicht glucosidiertes Ausgangsmaterial und 2,0% freie Glucose nach der GC. Die Struktur eines glucosidierten Produkts nach der Formel III, worin R = Kokosfettalkyl,  $R_1$  = Methyl,  $\Sigma_s = 8$ ,  $\Sigma_p = 2$  und Z = Cl, wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR bestätigt.

#### Beispiel 2

**[0029]** Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ausgeführt, außer dass 3 mol Glucose zugesetzt wurden, die Temperatur zwischen 95 und 99°C war und die Reaktionszeit 3,3 h betrug. Die Produktmischung enthielt etwa 34% (Gew./Gew.) nicht glucosidiertes Material und 1% freie Glucose. Ein glucosidiertes Produkt nach der Formel III, worin R = Kokosfettalkyl,  $R_1$  = Methyl,  $\Sigma_s = 8$ ,  $\Sigma_p = 3$  und Z = Cl, wurde erhalten.

#### Beispiel 3

**[0030]** 1 mol Oleylaminethoxylat (1 mol Oleylamin + 12 mol Ethylenoxid), das mit Methylchlorid quaternisiert war, wurde mit 3 mol Glucose nach dem Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt, außer dass die Reaktionstemperatur zwischen 98 und 100°C war und die Reaktionszeit 3,75 h betrug. Die Produktmischung enthielt etwa 55% (Gew./Gew.) nicht glucosidiertes Ausgangsmaterial und 1,7% freie Glucose. Ein glucosidiertes Produkt nach der Formel III, worin R = Oleyl,  $R_1$  = Methyl,  $\Sigma_s = 12$ ,  $\Sigma_p = 3$  und Z = Cl, wurde erhalten.

#### Beispiel 4

**[0031]** 1 mol Oleylaminethoxylat (1 mol Oleylamin + 11 mol Ethylenoxid), das mit Methylchlorid quaternisiert war, wurde mit 3 mol Glucose nach dem Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt, außer dass die Reaktionstemperatur 96°C war und die Reaktionszeit 4 h betrug. Die Produktmischung enthielt etwa 63% (Gew./Gew.) nicht glucosidiertes Ausgangsmaterial und 8,7% freie Glucose. Ein glucosidiertes Produkt nach der Formel III, worin R = Oleyl,  $R_1$  = Methyl,  $\Sigma_s = 11$ ,  $\Sigma_p = 3$  und Z = Cl, wurde erhalten.

#### Beispiel 5

**[0032]** 1 mol Kokosaminethoxylat (1 mol Kokosamin + 8 mol Ethylenoxid), das mit Ethylenoxid quaternisiert war, wurde mit 4 mol Glucose nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren umgesetzt, außer dass die Reaktionstemperatur zwischen 90 und 97°C war und die Reaktionszeit 3,5 h betrug. Die Produktmischung enthielt etwa 39% (Gew./Gew.) nicht glucosidiertes Ausgangsmaterial und 4% freie Glucose. Ein glucosidiertes Produkt nach der Formel III, worin R = Kokosfettalkyl,  $R_1 = C_2H_4O(G)_p$ ,  $\Sigma_s = 8$ ,  $\Sigma_p = 4$  und Z = Cl, wurde erhalten.

#### Beispiel 6

**[0033]** Die Bioabbaubarkeitstests erfolgten mit dem "geschlossenen Flaschentest", wie im OECD-Test 301 D beschrieben. Kokosamin mit 15 Oxyethyleneinheiten, das mit Dimethylsulfat quaternisiert worden war und ein

Beispiel für ein Hydrotropikum nach dem Stand der Technik ist, wurde als Referenz verwendet. Diese Verbindung erreichte einen Bioabbau von 17% nach 28 Tagen. Das in Beispiel 1 erhaltene Produkt zeigte einen Bioabbau von 41% bei der gleichen Gelegenheit mit dem gleichen Testverfahren. Dementsprechend war der Bioabbau bei dem Produkt von Beispiel 1 im Vergleich mit dem kationischen Hydrotropikum nach dem Stand der Technik, das als Referenz verwendet wurde, mehr als verdoppelt.

Tabelle 1

| Produktbeispiel Nr. | % Bioabbau |
|---------------------|------------|
| 1                   | 41         |
| 2                   | 31         |
| 3                   | -          |
| 4                   | 35         |
| 5                   | -          |
| Referenz            | 17         |

- = nicht bestimmt

Beispiel 7

**[0034]** Zur Bewertung der Wirksamkeit der kationischen Zuckertenside der Erfindung als Hydrotropikum wurde die folgende Formulierung verwendet:

| Bestandteil                               | Gew.-%           |
|---|------------------|
| nicht-ionisches Tensid                    | 5                |
| Natriummetasilicat x 5 H <sub>2</sub> O   | 4                |
| Tetrakaliumpyrophosphat                   | 6                |
| Reaktionsprodukt enthaltend Hydrotropikum | X                |
| Wasser                                    | [100 - (15 + X)] |

**[0035]** Das verwendete nicht-ionische Tensid war ein C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit einer Linearität über 80% Gew./Gew., das mit 4 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol in Anwesenheit eines Engbereichskatalysators (narrow range catalyst) ethoxyliert worden war. X ist die Menge von Hydrotropikum enthaltendem Reaktionsprodukt aus den Beispielen 1 bis 5, die zur Erlangung einer klaren Lösung zwischen 10 und 40°C notwendig war. Die verwendete Referenz ist die gleiche wie die Referenz für die Bioabbaubarkeitstests. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung der hydrotropen Wirksamkeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Formulierung Nr. | Hydrotropikum | Gew.-% hydrotroper Mischung | % wirksame Menge von verwendetem glucosidiertem Hydrotropikum |
|------------------|---------------|-----------------------------|---|
| I                | Beispiel 1    | 3                           | 1,7   |
| II               | Beispiel 2    | 2,9                         | 1,9   |
| III              | Beispiel 3    | 3,3                         | 1,4   |
| IV               | Beispiel 4    | 3,0                         | 0,8   |
| V                | Beispiel 5    | 4,9                         | 2,8   |
| A                | Referenz      | 3,0                         | 3,0   |

Beispiel 8

**[0036]** Zu bei 40°C aufbewahrten Lösungen, die 5% nicht-ionisches Tensid und verschiedenen Mengen an Na<sub>3</sub>NTA enthielten, wurden die hydrotropen Mittel in den kleinstmöglichen Mengen, um die trüben Lösungen klar zu machen, zugesetzt. Zur Bestimmung des Klarheitsintervalls wurden die Mischungen dann bis zu dem Punkt aufgewärmt, in dem sie wieder trübe wurden, und danach auf 0°C abgekühlt. Das nicht-ionische Tensid und die Referenz, die verwendet wurden, sind die gleichen wie in Beispiel 7. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

| Hydrotropikum, Beispiel Nr. | Gew.-% Hydrotropikum enthaltende Mischung | Gew.-% Na <sub>3</sub> NTA | Klarheitsintervall, °C |
|-----------------------------|---|----------------------------|------------------------|
| 4                           | 3,5                                       | 10                         | 0 – 79                 |
| 4                           | 4,5                                       | 15                         | 0 – 60                 |
| 4                           | 6   | 20                         | 0 – 55                 |
| 4                           | 10  | 25                         | 0 – 48                 |
| Referenz                    | 2,5                                       | 10                         | 0 – 45                 |
| Referenz                    | 4   | 15                         | 0 – 43                 |

Beispiel 9

**[0037]** Zur Bewertung der Reinigungswirksamkeit der Formulierungen in Beispiel 7, die die kationischen Zuckertenside enthielten, wurde der folgende Reinigungstest verwendet: Weiß lackierte Platten wurden mit einer Öl-Ruß-Mischung verschmutzt, die von Dieselmotoren erhalten wurde. 25 ml der Testlösungen, in diesem Fall die Formulierungen von Beispiel 7, verdünnt auf 1 : 40, wurden auf den oberen Bereich der ölverschmierten Platten gegeben und 1 min dort gelassen. Die Platten wurden dann mit einem starken Wasserstrom abgespült. Alle Lösungen und das Wasser wurden bei einer Temperatur von etwa 15 bis 20°C gehalten. Alle Referenzlösungen wurden auf die gleiche Platte wie die Testlösungen gegeben. Das Reinigungsvermögen wird mit einem Reflexionsmesser Minolta Chroma Meter CR-200 unter Verwendung der Helligkeitswerte gemessen und das Ergebnis wird dargestellt als restlicher Prozentsatz Helligkeitsverlust. Dementsprechend ist das Reinigungsvermögen umso besser, desto kleiner die Werte sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gesammelt.

Tabelle 4

| Formulierung Nr. | wirksamer Gehalt an Hydrotropikum in Formulierung | % Helligkeitsverlust bei Verdünnung von 1:40 |
|------------------|---|--|
| I                | 1,7   | 4,6  |
| II               | 1,9   | 6,1  |
| III              | 1,4   | 5,3  |
| IV               | 0,8   | 3,6  |
| V                | 2,8   | 5,0  |
| A                | 3,0   | 14,4   |

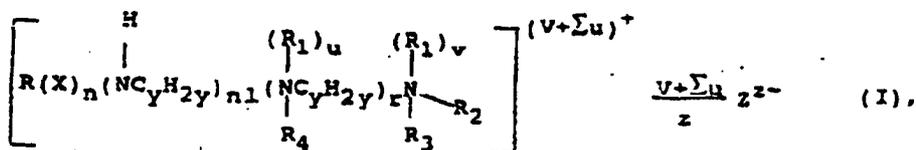
**[0038]** Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, sind die kationischen Zuckertenside wirksamere Reinigungsmittel als die hydrotropen Mittel nach dem Stand der Technik.

### Patentansprüche

1. Verwendung eines kationischen Zuckertensids mit mindestens einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe, wobei mindestens ein Substituent eine Alkylenoxy enthaltende Gruppe ist, die an einen Saccharidrest durch eine glykosidische Bindung gebunden ist, als Hydrotropikum für Tenside.

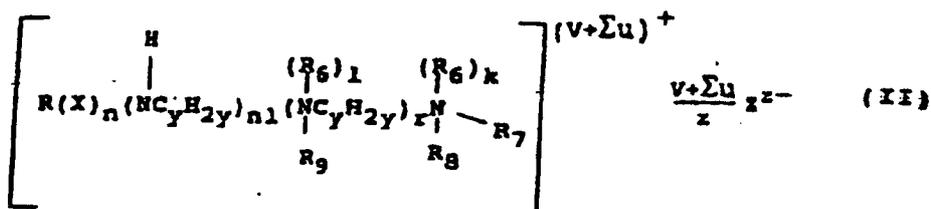
2. Verwendung eines kationischen Zuckertensids nach Anspruch 1, worin der Substituent die Formel  $(AO)_s(G)_g$  aufweist, wobei AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, G ein Saccharidrest ist, g eine Zahl von 1 bis 10 ist und s eine Zahl von 1 bis 12 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 eines kationischen Zuckertensids, worin das Tensid die Formel



aufweist, worin R eine aliphatische Gruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ist;  $R_1$  eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  $(AO)_s(G)_p$  ist;  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig eine Gruppe  $(AO)_s(G)_p$ , eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind; AO eine Alkylenoxygruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, s 0 bis 12 ist und  $\Sigma s = 1-25$ ; G ein Saccharidrest ist, der an den Rest des Moleküls durch eine glykosidische Bindung gebunden ist, und p (der Polymerisationsgrad) 0 bis 10 ist;  $\Sigma p = 1-20$ ;  $r = 0-3$ ;  $y = 2-3$ ; X = CO oder  $\text{COO}(\text{AO})_t(\text{C}_q\text{H}_{2q})$  oder  $\text{O}(\text{AO})_t(\text{C}_q\text{H}_{2q})$ ; n = 0 oder 1;  $n_1$  0 ist, außer wenn X CO ist, dann ist  $n_1$ ; q = 2-4; t = 0-2; u = 0 oder 1 und v = 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe  $(v + \Sigma u)$  1 bis 3 ist; Z ein Anion ist und z die Ladung des Anions Z ist.

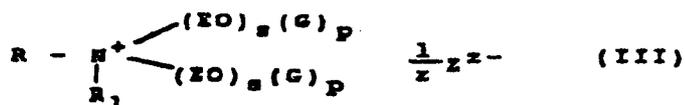
4. Verwendung nach Anspruch 3, worin das kationische Zuckertensid in einer Mischung mit einer quaternären Ammoniumverbindung mit der Formel



worin  $R_6$  unabhängig eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ist;  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  unabhängig eine Gruppe  $(AO)_s\text{H}$ , eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind; l = 0 oder 1 und k = 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe  $(k + \Sigma l)$  1 bis 3 ist; und R, AO, s, X, n,  $n_1$ , y, r, z und Z die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 3 haben,

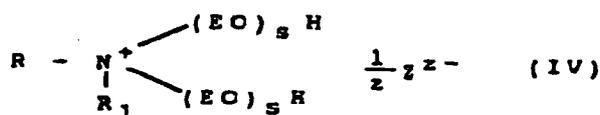
in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 3-9 : 1 vorliegt.

5. Verwendung nach Anspruch 3, worin das kationische Zuckertensid die Formel



aufweist, worin R eine aliphatische Gruppe mit 6-24 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>1</sub> eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppe C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O(G)<sub>p</sub> ist; G ein Saccharidrest ist, der an die Polyethylenoxykette durch eine glykosidische Bindung gebunden ist, und p (der Polymerisationsgrad) 0 bis 10 ist; Σp 1 bis 15 ist; EO eine Ethylenoxygruppe ist; s 1 bis 12 ist; Σs 2 bis 15 ist; Z und z die in Formel I in Anspruch 3 aufgeführte Bedeutung haben.

6. Verwendung nach Anspruch 5, worin das kationische Zuckertensid in einer Mischung mit einer quaternären Ammoniumverbindung mit der Formel



worin R, R<sub>1</sub>, EO, z, Z und s die gleiche Bedeutung wie in Formel III in Anspruch 5 aufweisen, außer dass p in der Gruppe R<sub>1</sub> 0 ist, in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 3-9 : 1 vorliegt.

7. Verwendung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, worin das kationische Zuckertensid als Hydrotropikum für oberflächenaktive, nichtionische Alkylenoxidaddukte verwendet wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Zuckertensids nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- eine Aminverbindung mit mindestens einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe, worin mindestens ein Substituent eine Hydroxyalkyl enthaltende Gruppe ist, und
- ein reduzierendes Saccharid oder ein Alkylglykosid, worin die Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, zumindest teilweise in Anwesenheit einer Säure zur Reaktion gebracht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent die Formel (AO)<sub>s</sub>H aufweist, worin AO und s die in Anspruch 2 aufgeführte Bedeutung haben.

10. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Zuckertensids nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminverbindung die Formel II von Anspruch 4 aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Zuckertensids nach Anspruch 10, worin der Reaktant a) eine Aminverbindung mit der Formel IV wie in Anspruch 6 definiert ist.

12. Kationisches Zuckertensid, dadurch gekennzeichnet, dass es die allgemeine Formel III wie in Anspruch 5 definiert aufweist.

13. Mischung zusammengesetzt aus einem kationischen Zuckertensid nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung auch eine quaternäre Ammoniumverbindung IV, wie in Anspruch 6 definiert, in einem Gewichtsverhältnis zwischen dem kationischen Zuckertensid und der quaternären Ammoniumverbindung von 1 : 3 bis 9 : 1 enthält.

14. Klares und stabiles, alkalisches, wässriges Reinigungskonzentrat, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 bis 30 Gew.-% Alkali und/oder eines oder mehrerer anorganischer oder organischer alkalischer Komplexbildner; 0,5 bis 20 Gew.-% eines oberflächenaktiven, nicht-ionischen Alkylenoxidaddukts; und eine Menge von 0,2 bis 20% einer Mischung entsprechend Anspruch 4 enthält.

15. Konzentrat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung entsprechend Anspruch 13 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen