



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 008 060 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
25.03.81

51 Int. Cl.³ : **C 11 D 3/20**

21 Anmeldenummer : **79102709.7**

22 Anmeldetag : **30.07.79**

54 **Verwendung von mehrwertigen Alkoholen, (Hydroxy)carbonsäuren und/oder deren Estern mit den mehrwertigen Alkoholen als Viskositätsregler.**

30 Priorität : **03.08.78 DE 2834073**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
20.02.80 (Patentblatt 80/04)

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **25.03.81 Patentblatt 81/12**

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

56 Entgegenhaltungen :
DE - A1 - 2 531 925
DE - B2 - 1 617 160
US - A - 3 893 955

73 Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder : **Perner, Johannes, Dr. Dipl.-Chem.**
Kiesstrasse 19 B
D-6730 Neustadt 1 (DE)
Erfinder : **Diessel, Paul, Ing.(grad)**
Franz-Schnabel-Strasse 4
D-6800 Mannheim 51 (DE)
Erfinder : **Stoekigt, Dieter, Ing.(grad)**
Koenigstrasse 4
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Merger, Franz, Dr. Dipl.-Chem.**
Max-Slevogt-Strasse 25
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder : **Paetsch, Juergen, Dr. Dipl.-Chem.**
Am Altenbach 30
D-6706 Wachenheim (DE)

EP 0 008 060 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Verwendung von mehrwertigen Alkoholen, (Hydroxy) carbonsäuren und/oder deren Estern mit den mehrwertigen Alkoholen als Viskositätsregler

Die Erfindung betrifft eine neue Verwendung von bestimmten mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, Carbonsäuren und/oder Estern aus den beiden Verbindungsklassen als Viskositätsregler in wäßrigen Wasch- und Reinigungsmittelaufschlämmungen.

Bei der Waschmittelkonfektionierung nach dem Heißsprühverfahren (Turmverfahren) ist die Aufbereitung der wäßrigen Aufschlämmung — im folgenden auch « Slurry » genannt — ein notwendiger und mit gebührender Sorgfalt zu beobachtender Vorgang. Der Waschmittelslurry ist eine wäßrige Aufschlämmung anorganischer und organischer Substanzen, der unvorhersehbaren Viskositätsschwankungen unterliegt. Bei der Konfektionierung der Wasch- und Reinigungsmittel nach dem Heißsprühverfahren hängt die gleichmäßige Beschaffenheit und die Typenkonstanz des pulverförmigen Endprodukts von der gleichbleibenden Viskosität des Slurries ab. Viskositätsschwankungen werden im allgemeinen durch die im Slurry enthaltenen Tenside und besonders durch das Hydratationsverhalten der in den Waschmittelslurries enthaltenen Phosphate verursacht und bedingen uneinheitliche Trockenprodukte, die auf den unterschiedlichen Wassergehalt der getrockneten Pulverpartikel zurückzuführen sind. Um diese Nachteile zu vermeiden, müssen einmal, weil der Slurry durch Wasseraufnahme zu viskos wird, die Viskositäten herabgesetzt werden, und zum anderen müssen diese Viskositäten auf einen gleichbleibenden Wert eingestellt werden, um konstant bleibende Sprühbedingungen zu gewährleisten und damit auch gleichmäßige Schüttgewichte der fertigen Pulver zu erhalten.

Bisher wurden zur Herabsetzung und Konstanthaltung der Viskositätswerte altbekannte Hydrotrope, wie Cumolsulfonat, Toluolsulfonat oder Xylolsulfonat eingesetzt, und zwar in Mengen von 10 bis 15 Gew.%. Aus der DE-AS 16 17 160 sind saure Phosphorsäureester als Homogenisierungsmittel für Slurries bekannt, die in Mengen von vorzugsweise 5 bis 25 Gew.% — bezogen auf oberflächenaktive Mittel — anwesend sind.

Die hydrotropen Substanzen sind jedoch in einer solchen Menge anwesend, daß die in den Fertigprodukten enthaltenen waschaktiven Substanzen zu stark verdünnt werden, und somit die Waschkraft der Produkte beeinträchtigt wird.

Die sauren Phosphorsäureester, die in geringerer Menge — bezogen auf den Slurry — eingesetzt werden können, wirken nur in Waschmittelslurries, die nichtionische Tenside enthalten, mit denen sie offenbar in Wechselwirkung treten. Außerdem findet sich in der DE-AS 16 17 160 kein Hinweis, daß durch die dort beschriebenen Phosphorsäureester die Viskosität der dort beschriebenen Slurries erniedrigt werden kann.

Das Ziel der Erfindung bestand darin, Zusätze zu finden, die, in möglichst geringen Mengen eingesetzt, in der Lage sind, die Viskosität der Slurries herabzusetzen, die konstant zu halten und die Stabilität der Slurries zu verbessern, d.h. sie sollten als Viskositätserniedriger, als Viskositätsregler und als Stabilisatoren wirken, ohne die Waschkraft der fertigen Produkte zu beeinträchtigen.

Dieses Ziel wurde überraschenderweise mit mehrwertigen Alkoholen, bestimmten Carbonsäuren und/oder Estern dieser Carbonsäuren mit den mehrwertigen Alkoholen erreicht, wie aus den Patentansprüchen ersichtlich ist.

Aus der DE-AS 16 17 160 ist zwar bekannt, daß gewisse Glykole, wie Äthylenglykol und Propylenglykol, nicht aber die definitionsgemäßen mehrwertigen Alkohole, in Waschmittelslurries anwesend sein können. Ausdrücklich wird aber darauf hingewiesen, daß die Wirkung dieser Stoffe von der der Phosphorsäureester verschieden sei — sie dienen gemäß dieser Literaturstelle als Stabilisierungsmittel für die nichtionischen Tenside. Für sich allein werden diese Glykole hinsichtlich einer Wirkung als Viskositätsregler nicht vorgestellt. Diese Funktion wird jedenfalls in der genannten Literaturstelle durch die Phosphorsäureester ausgeübt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Alkohole enthalten 5 bis 9 C-Atome, von denen eines quartärer Natur ist, und 2 bis 4 alkoholische Hydroxylgruppen, die ausschließlich primär gebunden sind. Von diesen Alkoholen seien z.B. Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit sowie deren Mischungen zu nennen. Des weiteren kommen Homologe der genannten alkohole in Betracht, die am quartären C-Atom anstelle der Methylolgruppen primäre Hydroxyäthylgruppen tragen.

Anstelle der Alkohole oder im Gemisch mit diesen sind die definitionsgemäßen Carbonsäuren einsetzbar. Auch sie enthalten 5 bis 9 aliphatische C-Atome, von denen eines quartärer Natur ist. Die Carbonsäuren enthalten eine Carboxylgruppe, die am quartären C-Atom gebunden ist, und können ferner primär gebundene Hydroxylgruppen enthalten.

Von diesen (Hydroxy) carbonsäuren seien vor allem Pivalinsäure, Hydroxypivalinsäure und deren Gemische zu nennen.

Schließlich sind auch Ester — für sich allein oder als Mischungs Komponente — der definitionsgemäßen Alkohole und Carbonsäuren erfindungsgemäß zu verwenden, von denen Ester aus den obengenannten speziellen Einzelkomponenten bevorzugt sind. Von speziellem Interesse sind Ester aus Neopentylglykol und Hydroxypivalinsäure, vorzugsweise Neopentylglykolmonohydroxypivalat.

Für sich allein wirken die Verbindungen (Alkohole, Säuren, Ester) als extreme Viskositätsverbesserer. Für manche Zwecke, z.B. um nach der Sprühtrocknung Waschpulver mit hohem Gehalt an waschaktiver Substanz mit wenig Hydratationswasser zu erhalten, benötigt man mittlere Viskositätsbereiche, d.h. Substanzen mit einer noch besseren Reglerfunktion.

Dies gelingt erfindungsgemäß mit Mischungen der obengenannten Alkohole mit den Carbonsäuren und/oder den Estern daraus.

Man kann den Alkoholen — bezogen auf die resultierende Mischungen — bis zu 60 Gew.% an den Carbonsäuren und/oder Estern zumischen und erhält damit eine Kombination, die mittlere Viskositäten bewirkt und eine besonders günstige Reglerfunktion ausübt. Es ist mit diesen Mischungen möglich, noch ausgezeichneter pumpbare, aber relativ wasserarme Slurries herzustellen — es resultieren daraus nach der Sprühtrocknung Waschpulver mit dem gewünschten hohen Gehalt an waschaktiver Substanz mit wenig Hydratationswasser. Alkohole und Säuren sind als Gemische besonders wirksam, wenn der Säureanteil zwischen 10 und 60 Gew.% — bezogen auf die Mischung — schwankt; ist zusätzlich noch der Ester zugegen, wählt man zweckmäßigerweise ca. 40 bis 50 Gew.% Ester und nur 10 bis 20 Gew.% Säure.

Besonders günstige Mischungen stellen Kombinationen aus mehrwertigem Alkohol, Hydroxycarbonsäure und Hydroxycarbonsäureester dar, von denen die Mischung aus Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure und Neopentylglykol-Hydroxypivalinsäureester bevorzugt wird.

Diese Mischung ist technisch besonders leicht zugänglich.

Die Alkohole oder Mischungen der Alkohole mit Säuren und/oder Estern werden den Slurries — bezogen auf feste Anteile — zu 1 bis 6 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.% zugesetzt. Größere Mengen sind ebenso wirksam, bringen aber keine zusätzlichen Vorteile.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung anhand verschiedener Waschmittelrezepte hinsichtlich des Viskositätsverhaltens mit und ohne Reglerzusatz.

20 Beispiele

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt :

Als Regler wurden geprüft :

- 25 a) Mischung aus 40 Gew.% Neopentylglykol, 10 Gew.% Hydroxypivalinsäure und 50 Gew.% Neopentylglykol-Hydroxypivalinsäureester
- b) Neopentylglykol
- c) Neopentylglykol-Hydroxypivalinsäureester
- d) Pivalinsäure
- e) Hydroxypivalinsäure
- 30 f) Cumolsulfonat, Na-Salz

Es wurden 5 Waschmittelslurries verschiedener Zusammensetzung geprüft :

Versuchsbedingungen :

Slurry : 70 % Pulver und 60 % Pulver
30 % Wasser 40 % Wasser

35 Slurrytemperatur : 70° C

Die Viskositätsmessungen (mPa.s) wurden in einem Brookfieldviskosimeter durchgeführt und erfolgten nach 15, 30 und 60 Minuten.

Die in den Einzelbeispielen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Gesamtgewicht der nichtwäßrigen Anteile.

40

Beispiel 1

- 38 % Na-sulfat
 - 45 40 % Pentanatriumtriphosphat
 - 5 % Na-metasilikat × 5 H₂O
 - 3 % Pulverseife (Basis Talgfettsäure/Kokosfettsäure)
 - 1 % Carboxymethylcellulose
 - 10 % Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz 50 %ig
 - 50 3 % C_{13/15}-Oxoalkohol × 12 Äthylenoxid
- Die Mischung wurde als 70 Gew.% nichtwäßrige Anteil e enthaltender wäßriger Slurry eingestellt. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich :

55	Zeit	Viskosität (mPa.s)		
		15 min	30 min	60 min
	Slurry ohne Regler	100.000	100.000	100.000
	+ 5 % Regler			
60	a)	13.000	7.500	6.200
	b)	700	7.500	1.000
	c)	11.000	18.000	20.000
	d)	10.000	8.000	14.000
	e)	13.000	15.000	1.500
65	f)	57.000	40.000	38.000

0 008 060

In den folgenden Beispielen wurde analog den Angaben im Beispiel 1 verfahren.

Beispiel 2

5

34 % Na-sulfat
 40 % Pentanatriumtriphosphat
 10 % Natriummetasilikat × 5 H₂O
 1 % Carboxymethylcellulose
 7 % Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz 85 %ig
 5 % C_{13/15}-Oxoalkohol × 8 Äthylenoxid
 3 % Seife (Basis Talgfettsäure/Kokosfettsäure)
 Viskositätsmessungen (mPa.s)
 Slurry : 70 % Wirksubstanz

15

Zeit	15 min	30 min	60 min
------	--------	--------	--------

Slurry ohne Regler + 3 % Regler	100.000	100.000	100.000
------------------------------------	---------	---------	---------

20

a)	50.000	25.000	2.000
b)	5.000	5.000	4.200
d)	11.200	11.200	11.200
e)	3.200	2.900	2.800

25

+ 5 % Regler			
a)	24.500	16.000	11.500
b)	1.000	3.000	2.500
d)	8.000	8.000	8.000
e)	6.000	6.400	6.400

30

Slurry : 60 % Wirksubstanz

Zeit	15 min	30 min	60 min
------	--------	--------	--------

35

Slurry ohne Regler + 5 % Regler	100.000	100.000	100.000
------------------------------------	---------	---------	---------

40

a)	13.000	7.500	6.200
b)	700	7.500	1.000
c)	11.000	18.000	20.000
d)	10.000	8.000	14.000
e)	13.000	15.000	1.500
f)	57.000	40.000	38.000

45

Beispiel 3

50

36 % Na-sulfat
 40 % Pentanatriumtriphosphat
 5 % Natriummetasilikat × 5 H₂O
 1 % Carboxymethylcellulose
 3 % Seife (Basis Talgfettsäure/Kokosfettsäure)
 10 % Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz 50 %ig
 5 % Talgfettalkohol × 25 Äthylenoxid
 Viskositätsmessungen (mPa.s)
 Slurry : 70 % Wirksubstanz

55

Zeit	15 min	30 min	60 min
------	--------	--------	--------

60

Slurry ohne Regler + 5 % Regler	100.000	100.000	100.000
------------------------------------	---------	---------	---------

65

a)	34.000	23.000	14.000
b)	6.000	5.500	5.000
d)	24.000	24.000	23.000
f)	70.000	70.000	65.000

0 008 060

Beispiel 4

- 34 % Na-sulfat
 - 20 % Pentanatriumtriphosphat
 - 5 20 % Zeolith A (Na-Al-Silikat)
 - 10 % Na-metasilikat × 5 H₂O
 - 1 % Carboxymethylcellulose
 - 3 % Seife (Basis Talgfettsäure/Kokosfettsäure)
 - 7 % Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz, 85 %ig
 - 10 5 % C_{13/15}-Oxoalkohol × 8 Äthylenoxid
- Viskositätsmessungen (mPa.s)
Slurry : 70 % Wirksubstanz

15	Zeit	15 min	30 min	60 min
	Slurry ohne Regler	100.000	100.000	100.000
	+ 3 % Regler			
	a)	13.000	10.000	8.000
20	b)	5.000	10.000	5.000
	d)	7.000	8.000	8.000
	e)	6.500	6.500	6.500
25	Slurry : 60 % Wirksubstanz			
	Slurry ohne Regler	13.000	13.000	13.000
	+ 3 % Regler			
30	a)	800	800	700
	b)	1.000	900	800
	d)	8.000	7.000	7.000
	e)	10.000	9.000	9.000

Beispiel 5

- 34 % Na-sulfat
 - 40 15 % Pentanatriumtriphosphat
 - 15 % Zeolith A (Na-Al-silikat)
 - 10 % Tetranatriumnitriotriacetat
 - 1 % Carboxymethylcellulose
 - 10 % Na-metasilikat × 5 H₂O
 - 45 3 % Seife (Basis Talgfettsäure/Kokosfettsäure)
 - 7 % Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz, 85 %ig
 - 5 % C_{13/15}-Oxoalkohol × 10 Äthylenoxid
- Viskositätsmessungen (mPa.s)
Slurry : 60 % Wirksubstanz

50	Zeit	15 min	30 min	60 min
	Slurry ohne Regler	20.000	16.000	11.000
55	+ 3 % Regler			
	a)	4.600	3.100	2.500
	b)	1.500	1.200	1.200
	d)	2.200	2.100	2.100
	e)	4.000	5.600	5.000
60	+ 5 % Regler			
	a)	700	1.000	1.000
	b)	500	500	550
	d)	1.000	1.200	1.200
65	e)	4.000	4.500	4.500

Ansprüche

1. Verwendung von 2 bis 4-wertigen aliphatischen Alkoholen, einbasischen aliphatischen Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/oder Estern aus den Alkoholen und (Hydroxy)-Carbonsäuren als Viskositätsregler in wäßrigen Wasch- und Reinigungsmittelaufschlämmungen, *dadurch gekennzeichnet*, daß die alkohole und (Hydroxy)Carbonsäuren bzw. die einzelnen Bausteine der Ester 5 bis 9 C-Atome enthalten von denen eines quartär gebunden ist, die Alkohole und Hydroxycarbonsäuren ausschließlich primäre alkoholische Gruppen tragen, und bei den (Hydroxy)-Carbonsäuren die Carboxylgruppe am quartären C-Atom gebunden ist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, daß als mehrwertige Alkohole Trimethylolpropan, Neopentylglykol und/oder Pentaerythrit eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß als (Hydroxy) Carbonsäuren Pivalinsäure und/oder Hydroxypivalinsäure eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, daß Neopentylglycolhydroxypivalinsäureester eingesetzt wird.
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, daß eine Mischung aus Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure und/oder Pivalinsäure und/oder die Ester daraus eingesetzt werden.

20

Claims

1. Use of dihydric, trihydric or tetrahydric aliphatic alcohols, monobasic aliphatic carboxylic acids, hydroxycarboxylic acid and/or esters of the alcohols and the (hydroxy) carboxylic acid as viscosity regulators in aqueous slurries of detergents and cleansers, *characterized in that* the alcohols and (hydroxy)carboxylic acids, and the individual components of the esters, are of 5 to 9 carbon atoms, of which one is a quaternary atom, the alcohols and hydroxycarboxylic acids carry exclusively primary alcohol groups, and the (hydroxy)carboxylic acids have the carboxyl group bonded to the quaternary carbon atom.
2. Use as claimed in claim 1, *characterized in that* trimethylolpropane, neopentyl glycol and/or pentaerythritol is employed as the polyhydric alcohol.
3. Use as claimed in claim 1 or 2, *characterized in that* pivalic acid and/or hydroxypivalic acid is employed as the (hydroxy)carboxylic acid.
4. Use as claimed in claims 1 to 3, *characterized in that* neopentyl glycol hydroxypivalic acid ester is employed.
5. Use as claimed in claims 1 to 3, *characterized in that* a mixture of neopentyl glycol, hydroxypivalic acid and/or pivalic acid and/or the esters thereof are employed.

40 Revendications

1. Utilisation d'alcools aliphatiques di- à tétravalents, d'acides carboxyliques mono-basiques, d'acides hydroxy-carboxyliques et(ou) d'esters de ces alcools et acides (hydroxy)-carboxyliques comme régulateurs de la viscosité de suspensions aqueuses de produits de lavage et de produits de nettoyage, caractérisée en ce que les alcools et les acides (hydroxy)-carboxyliques ou les éléments constitutifs des esters comprennent 5 à 9 atomes de carbone, dont l'un est un carbone quaternaire, les alcools et acides hydroxy-carboxyliques ne portent que des groupes alcool primaires et le groupe carboxyle des acides (hydroxy)-carboxyliques est fixé à l'atome de carbone quaternaire.
2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les alcools polyvalents sont choisis parmi le triméthylol-propane, le néopentyl-glycol et(ou) le pentaérythritol.
3. Utilisation suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les acides (hydroxy)-carboxyliques sont choisis parmi l'acide pivalique et(ou) l'acide hydroxy-pivalique.
4. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'on emploie l'hydroxypivalate de néopentyl-glycol.
5. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'on emploie un mélange de néopentyl-glycol, d'acide hydroxy-pivalique et(ou) d'acide pivalique et(ou) de leurs esters.

60

65