



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0331/84

(51) Int.Cl.⁵ C 11 D 17/08

(22) Indleveringsdag: 25 jan 1984

C 11 D 1/28

(41) Alm. tilgængelig: 18 aug 1984

C 11 D 1/72

(44) Fremlagt: 27 maj 1991

C 11 D 3/20

(86) International ansøgning nr.: -

C 11 D 11/04

(30) Prioritet: 17 feb 1983 DE 3305430

(71) Ansøger: *Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien; Henkelstrasse 67; 4000 Düsseldorf-Holthausen, DE

(72) Opfinder: Karl Heinz *Schmid; DE, Hans Josef *Rommerskirchen; DE, Herbert *Reuter; DE, Wolfgang *Seiter; DE, Robert

*Plorr; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Anvendelse af alkoholderivater som viskositetsregulatorer til højviskose tekniske tensidkoncentrater**

(56) Fremdragte publikationer

DE off.g.skrift nr. 2163195
EP pat. nr. 8060, 84154

(57) Sammendrag:

331-84

Til forbedring af strømningforholdene af vandige tekniske aniontensidkoncentrater, især af koncentrater af α -sulfofedsyreester med mindst 50 vægt% af natriumsaltet af α -sulfofedsyreester, tilsættes alkoholer (C_{8-40}), der yderligere kan have én eller flere hydroxylgrupper som substituent, og til hvilke indtil 20 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid pr. mol alkohol kan være adderet. Alkoholerne tilsættes sulfoneringsproduktet, der er befriet for overskydende sulfoneringsmiddel i mængder fra 1 til 15 vægt%, beregnet på tensidmængden, hvorved en viskositet af tensidkoncentratet indstilles til højst 10.000 mPas ved 70°C.

Ved fremstilling af pulverformige eller kornede vaske- og rensemidler efter den i teknisk stor målestok anvendelige varmeudsprøjtningsfremgangsmåde, går man ud fra vandige opslæmninger (kaldet "Slurry"), der indeholder en stor del af vaskemiddelbestanddelene eller også alle vaskemiddelbestanddelene. Ud fra økonomiske synspunkter er det vigtigt, at Slurrien er mest mulig rig på vaskemiddelbestanddele, dvs. mest mulig fattig på flydende ballaststoffer. Til tilberedningen af Slurrien anvender man derfor den mindst mulige mængde vand. Der er imidlertid sat grænser for koncentrationen ved den højst mulige viskositet, ved hvilken Slurrien netop endnu kan forarbejdes. En væsentlig bestanddel i de fleste vaske- og rensemidler er anioniske tensider, der ved fremstillingen af vaskemiddel-Slurries for det meste tilsættes som pastaagtige koncenterater i form af deres alkali- eller ammoniumsalte. Tensidindholdet af tekniske koncenterater ligger f.eks. i tilfældet af α -sulfotalgfedtsyremethylester ved ca. 30 vægt%. Pastaer med højere tensidindhold lader sig imidlertid ikke yderligere forarbejde.

Et særkende ved tensidkoncenteraters rheologiske forhold består i, at de ved tilsætning af vand ikke reagerer med en viskositetsformindskelse, men til at begynde med med en fortykkelse til en gelagtig tilstand, hvorved yderligere problemer opstår for den, der forarbejder dem. Det er f.eks. ofte ikke let igen at bringe dannede gelklumper i opløsning, eller det forstopper ventiler fra pumper og beholderen.

Til løsning af disse problemer kendes forskellige forslag. F.eks. beskrives i DE-OS 22 51 405 salte af bestemte carboxylsyrer, særligt hydroxycarboxylsyrer som viskositetsregulatorer. Efter læren fra DE-OS 23 05 554 er sulfonerede aromatiske forbindelser egnede til disse formål. I DE-OS 23 26 006 nævnes sulfater eller sulfonater af alifatiske, eventuelt substituerede hydrocarboner som viskositetsregulatorer. Også tilsætningen af lavere alkanoler anføres som en

mulighed for viskositetsformindskelse i de nævnte trykskrifter. Yderligere beskrives tilsætningen af gammelkendte hydrotrope stoffer såsom f.eks. cumensulfonat, eller af sure phosphorsyreestere (DE-AS 16 17 160) eller af polyvalente alkoholer, bestemte carboxylsyrer og/eller estere af disse forbindelser (EP-OS 8 060). Fra europæisk offentliggørelsesskrift nr. 24 711 er det kendt at tilsætte sulfater af bestemte polyalkyletherglycoler for at forbedre de anioniske tensidkoncentraters strømningsforhold. Fra DE-PS 14 18 887 er det kendt at fjerne et tilbageværende SO_3 -overskud i råulfonsyren efter sulfoneringen af fedtsyrer eller deres estere, ved at man omsætter det overskydende SO_3 med støkiometriske til overskydende mængder af forbindelser, der let reagerer med SO_3 til dannelse af overfladeaktive stoffer, herunder alifatiske alkoholer og additionsprodukter af ethylenoxid og/eller propylenoxid med sådanne alkoholer. Dette patentskrift giver imidlertid ingen henvisning på, hvordan man går frem med et sulfoneringsprodukt, som ikke eller næsten ikke indeholder overskydende SO_3 , for at sænke tensidkoncentratets viskositet.

Flere af de i litteraturen nævnte tilsætningsstoffer virker ikke ved alle tensidkoncentrater, andre skal tilsættes i høj koncentration, og yderligere andre, såsom lavere alkanoler, sænker konzentratets flammepunkt.

Det er således formålet med den foreliggende opfindelse at anvise stoffer til forbedring af strømningsforholdene af vandige tekniske aniontensidkoncentrater, så at disse kan forarbejdes i højere koncentrationer end tidligere, henholdsvis ikke udviser nogen viskositetsforøgelse ved fortynding med vand. Viskositetsreguleringen er et særligt problem for koncentrat af α -sulfofedtsyreestere, da allerede koncentrat med mere end ca. 30 vægt% tensidindhold ikke mere er lette at forarbejde. Uden viskositetsproblemet ville det være teknisk muligt at fremstille tensidkoncentrater med indtil ca. 80 vægt% tensidindhold. Viskositetsformindskelsen af α -sulfo-

fedtsyreesterkoncentrater er derfor et særligt formål med den foreliggende opfindelse.

5 Dette opnås ved anvendelsen af alkoholer med 8 til 40 carbon-
atomer, der yderligere har 1 til 5 hydroxylgrupper som
substituent, og/eller til hvilke der pr. mol alkohol er
adderet indtil 15 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid,
10 som viskositetsregulator til højviskose tekniske tensidkon-
centrater af typen af syntetiske anioniske tensider valgt
blandt alkylsulfater, alkylarylsulfater og α -sulfofedtsyre-
estere med mindst 30 vægt% tensidindhold, især α -sulfofedt-
syreestere med mindst 50 vægt% af natriumsaltet af α -sulfo-
15 fedtsyreester, hvorhos man til viskositetsregulatoren sætter
sulfoneringsproduktet, der er fuldstændigt eller så vidt mulig befriet
for overskydende sulfoneringsmiddel i mængder fra 1-15 vægt%,
beregnet på tensidmængden, hvorhos en viskositet af tensid-
koncentratet indstiller sig på højst 10.000 mPas ved 70°C.
20 Det vil sige, at man kan formindske koncentratets viskositet
ved den til enhver tid værende forarbejdningstemperatur, dvs.
ved temperaturen, ved hvilken tensidkoncentratet fremstilles,
pumpes, blandes eller udsprøjtes med andre vaskemiddelbestand-
dele, hvilket man i almindelighed foretager mellem 60 og 90°C,
f.eks. ved 70°C, til en til forarbejdning egnet viskositet
25 på højst 10.000 mPas (Höppler-Kugelfallviskosimeter).

En yderligere meget væsentlig fordel ved anvendelsen ifølge
opfindelsen består i, at man ved den tekniske fremstilling
af tensidkoncentrater kan indstille tensidindholdet på vær-
30 dier på mindst ca. 50 vægt%, uden at viskositeten overstiger
den ved forarbejdningsevnen tilladelige øverste grænse på
ca. 10.000 mPas, hvorved tensidkoncentrater med ringere vand-
ballast opnås. Endelig har de fleste af de i det følgende
nærmere beskrevne som viskositetsregulatorer egnede forbindel-
35 ser overfladeaktive egenskaber, der ved tilsætning af tensid-
koncentrater til vaskemidler bevirker forhøjet vaskeevne af
vaskemidlet.

Egnede alkoholer som viskositetsregulatorer er f.eks. additionsprodukter af alifatiske alkoholer med 8 til 40 carbonatomer og indtil 15 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid af sådanne alkoholer. De alifatiske alkoholer afledes f.eks. af naturlige fedtstoffer og olier.

Disse såkaldte fedtalkoholer er ligekædede og kan være mættede eller umættede. Særligt virksomme og derfor foretrukne viskositetsregulatorer er blandinger af mættede og umættede fedtalkoholer, til hvilke man har adderet indtil 8 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid. Eksempler på de nævnte fedtalkoholblandinger er cetyl-/oleylalkoholblandinger, der består af mindst 80 vægt% fedtalkoholer med 16 til 18 carbonatomer og har et jodtal på 40 til 100. Hvis man til en sådan blanding først adderer 1 mol propylenoxid og derpå 6 mol ethylenoxid pr. mol alkohol, opnår man en udmærket virksom viskositetsregulator. Egnede alifatiske alkoholer eller additionsprodukter som viskositetsregulator kan imidlertid også have en forgrenet carbonkæde i alkoholkomponenten. Eksempler på alkoholer med forgrenede carbonkæder er oxo-alkoholer og Guerbet-alkoholer, dvs. alkoholer, der er opnået ved oxo-syntese eller ved den såkaldte Guerbet-reaktion, hver gang forgrenet i 2-stillingen. Ved Guerbet-reaktionen opnår man som resultat af en intermolekylær kondensation af alkohol ved temperaturer over 200°C i nærværelse af natrium eller kobber forgrenede alkoholer, hvis sidekæde er omkring 4 carbonatomer kortere end deres hovedkæde. Særlige virksomme er alkoholer med forgrenede carbonkæder, til hvilke er adderet indtil 15 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid. Typiske repræsentanter for sådanne forbindelser er en C₁₄/C₁₅-oxoalkoholblanding, til hvilken er adderet 7 mol ethylenoxid, og den ved Guerbet-reaktionen opnåede 2-octyldodecanol, til hvilken er adderet 15 mol ethylenoxid. Andre ligeledes godt virksomme og derfor foretrukne viskositetsregulatorer kan afledes af alifatiske alkoholer, som er substitueret med 1 til 5 hydroxylgrupper. Typiske repræsentanter herfor er 12-hydroxystearylalkohol, der afledes af ricinusolie, og 9,10-dihydroxystearylalkohol, der afledes af oliesyre.

Også additionsforbindelserne af 10 mol ethylenoxid med 12-hydroxystearylalkohol og af 15 mol ethylenoxid med 9,10-dihydroxystearylalkohol er udmærket virksomme og derfor foretrukne repræsentanter for denne klasse af forbindelser.

De nævnte viskositetsregulatorer sætter man til aniontensidkoncentraterne, altså f.eks. alkylsulfaterne, dvs. alkali- eller ammoniumsaltene af svovlsyreesteren af alifatiske C_8 - til C_{14} -alkoholer, alkylarylsulfonaterne, dvs. sulfoneringsprodukter af overvejende C_4 - til C_{16} -alkylbenzen samt især α -sulfofedtsyreesterkoncentraterne, fortrinsvis i mængder på ca. 10 vægt%, især fra 5-12 vægt%, beregnet på tensidmængden, hvorved man ved hjælp af mængden af den tilsatte viskositetsregulator bestemmer den ønskede viskositetssænkning. Man kan derved gå således frem, at man fremstiller tensidkoncentratet ud fra et aniontensidpulver, altså især α -sulfofedtsyreesterpulver, og vand under tilsætning af viskositetsregulatoren. Af større praktisk betydning er imidlertid følgende fremgangsmåde: Man sulfonerer fedtsyreestere med gasformigt SO_3 i overskud, sædvanligvis fortyndet med indifferent gas, fjerner f.eks. ved separation det overskydende frie SO_3 fuldstændigt efter sulfoneringen eller især så meget som muligt, dvs. til en rest på højst 10 mol%, tilsætter viskositetsregulatoren og neutraliserer råulfonsyren med koncentreret vandig alkalimetaldhydroxidopløsning, hvorved man opnår et tensidkoncentrat med f.eks. 50 vægt% tensidindhold og en viskositet på mindre end 10.000 mPas ved $70^\circ C$. Dette koncentrat kan efter behov bleges. Tilsætter man sammen med viskositetsregulatoren yderligere 0,5 til 5 vægt%, beregnet på det neutraliserede sulfoneringsprodukt, vandopløselige alkali- eller jordalkalimetalsalte, især alkalimetaldchlorid, fortrins-

- vis natriumchlorid, forstærker man i de fleste tilfælde tydeligt viskositetsregulatorens viskositetssænkende virkning. Tilsætning af natriumchlorid er derfor foretrukket. Hvis det neutraliserede sulfoneringsprodukt allerede indeholder vandopløselige jordalkali- eller alkalimetalsalte i den nævnte koncentration, f.eks. fra en forudgående blegning med hypochloritsaltopløsning, kan en yderligere tilsætning af virkningsforøgende salte udelades.
- 10 α -sulfofedtsyreesteren, til hvis koncentrat man især tilsætter de nævnte viskositetsregulatorer, afledes af fedtsyrer med 10 til 20, fortrinsvis 12 til 18 carbonatomer, og af alifatiske alkoholer med 1 til 10, fortrinsvis 1 til 4 carbonatomer i molekylet. Foruden ved sulfonering af en passende fedtsyreester kan indføring af sulfogruppen også forløbe ved sulfonering af fedtsyren og efterfølgende forestring af carboxylgruppen med alkohol. Ved begge fremgangsmåder opnås estere af sulfofedtsyrer, ved hvilke sulfosyregruppen er i α -stillingen. Særlige egnede α -sulfofedtsyreester er alkali- eller ammoniumsaltene af ethyl- og især methylesteren af talg-
15 fedtsyre med en sulfogruppe i α -stilling, hvorhos fedtsyreesterens syrekomponent i det væsentlige består af mættede C_{16} - og C_{18} -fedtsyrer.

25 Eksempel 1 - 4.

- Pulverformigt α -sulfotalgfedtsyremethylester-natriumsalt på basis af hydrogenet talgfedtsyre, som var opnået ved forsigtig inddampning af et teknisk vandigt koncentrat, og som
30 indeholdt ca. 5 vægt% dinatriumsalt ("Di-salt"), blev blandet med vand til en 50 vægt% pasta. Denne pastas viskositet lå over 50.000 mPas ved 70°C (Höppler-viskosimeter). Hvis man tilsætter denne pasta 10 vægt%, beregnet på fedtstoffet, af viskositetsregulatoren, der skal anvendes ifølge opfindelsen, opnår man produkter med den i den følgende tabel 1 anførte viskositet.
- 35

Tabel 1.

Nr.	Viskositetsregulator (10 vægt%)	Viskositet mPas 70°C
1	uden	over 50.000
2	Cetyl-/oleylalkoholblanding, jodtal 53 + 5 mol ethylenoxid	1.490
3	Cetyl-/oleylalkoholblanding, jodtal 53 + 7,2 mol ethylenoxid	1.900
4	Cetyl-/oleylalkoholblanding, jodtal 53 + 8 mol ethylenoxid	4.000

De i tabel 1 viste værdier viser den drastiske viske-
sænkning ved anvendelse af ethoxylater af en blanding af mæt-
tet og umættet fedtalkohol med indtil ca. 8 mol adderet
ethylenoxid (eksempel 2 til 4).

Eksempel 5 - 9.

Pulverformigt α -sulfotalgfedtsyremethylester-natriumsalt på
basis af hydrogeneret talgfedtsyre bleget med natriumhypochlo-
rit, der indeholdt ca. 2 vægt% natriumchlorid og 20 vægt%
"Di-salt" blev blandet med vand til en ca. 50 vægt% pasta.
Denne pastas viskositet lå ved 50.000 mPas (70°C). Hvis man
til pastaen satte 10 vægt%, beregnet på fedtstof, alkohol-
ethoxylat med forgrenede carbonkæder i alkoholkomponenten,
opnåedes produkter med den i tabel 2 anførte viskositet. Denne
tabel indeholder også viskositeten af et produkt på samme
 α -sulfofedtsyreesterbasis, der som viskositetsregulator inde-
holdt delvis umættede alkoholer, til hvilke man først havde
adderet 1 mol propylenoxid og derpå 6 mol ethylenoxid pr.
mol alkoholblanding (eksempel 8). Desuden indeholder tabel
2 viskositeten af produkter, der som viskositetsregulator
indeholdt

delvis umættede alkoholer, til hvilke var adderet ethylenoxid (eksempel 9).

Tabel 2.

5	Nr.	Viskositetsregulator (10 vægt%)	Viskositet mPas 70°C
	5	uden	50.000
10	6	C ₁₄ -/C ₁₅ -oxoalkohol + 7 mol ethylenoxid	340
	7	2-octyldodecanol + 15 mol ethylenoxid	590
15	8	cetyl-/oleylalkoholblanding, jodtal 53 + 1 mol propylenoxid + 6 mol ethylenoxid	370
	9	talgfedtalkohol + 5 mol ethylen- oxid	1210

Eksemplerne 6 og 7 viser den usædvanlige gode virkning af alkoholethoxylater med forgrenet carbonkæde i alkoholkomponenten. Eksempel 8 står for delvis umættede alkoholer, til hvilke blev adderet indtil 8 mol ethylenoxid/propylenoxid, og eksempel 9 for et delvis umættet fedtalkoholethoxylat, hver gang i kombination med natriumchlorid.

Eksempel 10 - 12.

De følgende eksempler viser virkningen af hver alkandiol og alkantriol, til hvilken sættes ethylenoxid. Som tensidkoncentrat anvendtes koncentratet fra eksempel 5 til 9 Tabel 3 indeholder produkternes viskositet.

Tabel 3.

Nr.	Viskositetsregulator (10 vægt%)	Viskositet mPas
10	uden	50.000
11	12-hydroxystearylalkohol + 10 mol ethylenoxid	227
12	9,10-dihydroxystearylalkohol + 15 mol ethylenoxid	340

Eksempel 13.

Hvis man i en fuldstændig kontinuerlig teknisk proces anvendte viskositetsregulatoren, idet man lod fortyndet SO_3 i overskud virke på talgfedtsyremethylester ved forhøjet temperatur, og derpå neutraliserede den efter behov blegede og næsten SO_3 -fri råsulfonylsyre med koncentreret vandig natriumhydroxidopløsning under tilsætning af 10 vægt% af viskositetsregulatoren, opnåede man resultater, der er sammenlignelige med eksemplerne 1 til 4.

Eksempel 14.

Hvis man gik frem som i eksempel 13, hvor man imidlertid samtidigt med natriumhydroxidopløsningen og viskositetsregulatoren tilsatte 2 vægt% natriumchlorid som en koncentreret vandig opløsning, opnåede man resultater, der er sammenlignelige med eksemplerne 5 til 9, dvs. også ved kontinuerlig fremstilling af ca. 50 vægt% α -sulfofedtsyremethylesterkoncentrat, forstærker en tilsætning af ringe mængder natriumchlorid virkningen af viskositetsregulatoren på basis af langkædede alkoholer.

P a t e n t k r a v .

- 5 1. Anvendelse af alkoholer med 8 til 40 carbonatomer, som er substitueret med 1 til 5 hydroxylgrupper og/eller til hvilke der pr. mol alkohol er adderet indtil 15 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid, som viskositetsregulator til
- 10 anioniske tensider valgt blandt alkylsulfater, alkylarylsulfater og α -sulfofedtsyreestere med mindst 30 vægt% tensidindhold, især α -sulfofedtsyreestere med mindst 50 vægt% af natriumsaltet af α -sulfofedtsyreester, hvorhos man til viskositetsregulatoren sætter sulfoneringsproduktet, der er fuldstændigt eller så vidt muligt befriet for overskydende sulfoneringsmiddel, i mængder fra 1-15 vægt%, beregnet på tensidmængden, hvorhos der indstilles en viskositet af tensidkoncentratet på højst 10.000 mPas ved 70°C.
- 15
- 20 2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender blandinger af mættede og umættede fedtalkoholer, til hvilke man har adderet indtil 8 mol ethylenoxid og/ eller propylenoxid.
- 25 3. Anvendelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender en blanding af fedtalkoholer, der består af mindst 80 vægt% fedtalkoholer med 16 til 18 carbonatomer, og til hvilken man har adderet 1 mol propylenoxid og 6 mol ethylenoxid.
- 30 4. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender alkoholer med forgrenet carbonkæde og med indtil 15 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid.

5. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender substituerede fedtalkoholer, til hvilke man har adderet 10 til 15 mol ethylenoxid.

5 6. Anvendelse ifølge krav 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at man neutraliserer sulfonerede fedtsyreestere, som man så vidt muligt har befriet for overskydende SO_3 , i nærværelse af viskositetsregulatorer.

10 7. Anvendelse ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager neutraliseringen med vandig alkalimetaldydroxidopløsning, fortrinsvis natriumhydroxidopløsning, og yderligere tilsætter et uorganisk salt, fortrinsvis natriumchlorid, i mængder fra 0,5 til 5 vægt%, beregnet på det neutraliserede sulfoneringsprodukt, til viskositetsregulatoren.

15