PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 303/24	A1	**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 90/04586 **(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 3. Mai 1990 (03.05.90)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01257

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1989 (20.10.89)

(30) Prioritätsdaten:
P 38 36 447.6 26. Oktober 1988 (26.10.88) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Kemmerhofstrasse 189, D-4150 Krefeld (DE). DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Strasse 6, D-4050 Mönchengladbach-Rheydt (DE).

(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gr.St.Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING HIGHLY SULPHATED FATTY ACIDS AND FATTY ACID DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHSULFATIERTER FETTSÄUREN UND FETTSÄUREDERIVATE

(57) Abstract

To obtain highly sulphated fatty acids, hydroxy fatty acids or oxalkylated hydroxy fatty acids, the reaction mixture obtained from the sulphatation of unsaturated fatty acid esters and/or saturated hydroxy fatty acid esters and/or oxalkylated hydroxy fatty acid esters is neutralized, separated if necessary from the brine, diluted with water and hydrolysed at a temperature between 20°C and 160°C after addition of a quantity of lye whose molar content is not greater than that of the organically bound sulphuric acid. After separation of the phases containing the non-sulphated starting products and the highly sulphated fatty acids, the latter are isolated from the aqueous phase.

(57) Zusammenfassung

Hochsulfatierte Fettsäuren, Hydroxifettsäuren oder oxalkylierte Hydroxifettsäuren sind erhältlich, indem das aus der Sulfatierung von ungesättigten Fettsäureestern und/oder gesättigten Hydroxifettsäureestern und/oder oxalkylierten Hydroxifettsäureestern erhaltene, neutralisierte und gegebenenfalls von der Salzsole abgetrennte Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und nach Zugabe einer dem organisch gebundenen Schwefelsäuregehalt höchstens äquimolaren Laugenmenge zwischen 20°C und 160°C hydrolysiert wird. Die hochsulfatierte Fettsäuren werden nach Phasentrennung von den nicht sulfatierten Ausgangsprodukten aus der wässrigen Phase isoliert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Herstellung hochsulfatierter Fettsäuren und Fettsäurederivate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochsulfatierten Fettsäuren, Hydroxifettsäuren und/oder oxalkylierter Hydroxifettsäuren.

Die Umsetzung von Fettsäuren und Fettsäureestern mit Schwefelsäure oder Oleum zur Herstellung von wasserlöslichen bzw. mit Wasser mischbaren Produkten mit oberflächenaktiven Eigenschaften hat eine breite industrielle Anwendung gefunden. Ausgehend von beispielsweise Rizinusöl, Olivenöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Talg oder verschiedenen Fischölen, sowie den darin gebundenen, durch Verseifung erhältlichen natürlichen Fettsäuren konnten abhängig von bestimmten Reaktionsbedingungen sogenannte "sulfatierte Öle" für die unterschiedlichsten Anwendungszwecke erzeugt werden.

Ein besonders bekannter Vertreter dieser Stoffklasse ist sulfatiertes Rizinusöl, welches bis heute unter der Bezeichnung "Türkischrotöl" im Handel ist.

Nach einem in dem DRP 561 715 beschriebenen Verfahren gelingt es, durch Kurzzeitsulfatierung mit großen Schwefelsäuremengen unter intensiver Kühlung Produkte mit außerordentlicher Säure- und Salzbeständigkeit herzustellen. Die analytischen Untersuchungen ergaben, daß diese außergewöhnlichen Netzmittel einen wesentlich höheren Gehalt an organisch gebundenem Schwefel aufweisen, als mit anderen Verfahren erhältlich ist.

Diesen Ergebnissen entsprechend gingen die Bemühungen dahin, einen möglichst hohen Sulfatierungsgrad zu erreichen. Der Sulfatierungsgrad gibt an, wieviel Prozent der im untersuchten Produkt enthaltenen Fettsäuren tatsächlich sulfatiert

sind, wobei willkürlich angenommen wird, daß die gesamte organisch gebundene Schwefelsäure (berechnet als SO_3) in Form von Rizinolsäure-Monoschwefelsäureester vorliegt (H.P. Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag 1958, Seite 1495). Wegen der anwendungstechnischen Eigenschaften war und ist insbesondere ein Sulfatierungsgrad von mindestens 50 % erwünscht, in diesem Sinn wird im folgenden die Bezeichnung "hochsulfatiert" bzw. "hoher Sulfatierungsgrad" verwendet.

Eine Steigerung des Sulfatierungsgrades auf Werte über 50 % setzt nach bekannten Verfahren die Verwendung von Lösungsmitteln, beispielsweise Trichlorethylen, voraus. Hierbei dient das Lösungsmittel einerseits als Verdünnungsmittel während der Sulfierung und andererseits als Mittel zur Abtrennung der nicht sulfierten Anteile aus dem Reaktionsprodukt.

Eine Möglichkeit, nicht sulfierte Anteile ohne Verwendung eines Lösungsmittels aus einem Sulfierungsgemisch abzutrennen, ist in der DE-OS 36 06 868 beschrieben. Nach dieser Veröffentlichung werden bei der Herstellung ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester-Sulfonate artfremde Substanzen mit Demulgatorwirkung zugesetzt. Empfohlen werden pro 100 Gew.-% sulfoniertem Ester Beigaben von 5 bis 400 Gew.-Teilen Sorbitan- oder Glycerinfettsäureester sowie 5 bis 300 Gew.--Teile eines niedrigmolekularen Alkohols.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochsulfatierter Fettsäuren, Hydroxifettsäuren und/oder oxalkylierter Hydroxifettsäuren bereitzustellen, welches einerseits ermöglicht, den Einsatz von Lösungsmitteln, die damit verbundenen Toxizitätsprobleme und den apparativen Aufwand zu vermeiden und welches anderer-

seits ohne den Zusatz artfremder Stoffe auskommt, die die anwendungstechnischen Eigenschaften der Endprodukte beeinträchtigen können.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß der Erfindung gelöst, bei dem nach Durchführung der an sich bekannten Sulfatierung das Reaktionsgemisch, welches neben den sulfatierten Estern auch unsulfatierte Ausgangsprodukte enthält, neutralisiert wird und gegebenenfalls nach Abtrennung der Salzsole das neutrale Estersulfat mit Wasser verdünnt wird. Nach Zugabe einer dem organisch gebundenen Schwefelsäuregehalt äqui- oder submolaren Laugenmenge wird bei Temperaturen zwischen 20 °C und 160°C, vorzugsweise zwischen 40 und 90°C die erhaltene alkalische Lösung hydrolysiert, wobei sich eine aus unsulfatierten Estern bestehende, wasserunlösliche Ölschicht von der wässrigen Phase, die die erwünschten sulfatierten Fettsäuren enthält und aus der diese anschließend isoliert werden können, abscheidet.

Vorzugsweise wird das aus der Sulfatierungsreaktion erhaltene, normalerweise neutral eingestellte Estersulfat mit mindestens der halben Gewichtsmenge, weiter bevorzugt der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht des Estersulfatgemischs, verdünnt.

Vorteilhaft ist ein Wassergehalt der alkalischen Mischung zu Beginn der Hydrolyse von 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Erfindungsgemäß kann das gegebenenfalls entsalzte Estersulfatgemisch mit 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines bereits hydrolysierten Estersulfats, bezogen auf das nichthydrolysierte Estersulfat, vermischt und anschließend der weiteren Hydrolyse bei Temperaturen von mindestens 20°C unterworfen wer-

den. Die Hydrolyse kann drucklos oder unter Druck erfolgen.

Geeignete Ausgangsprodukte sind ungesättigte Fettsäureester, gesättigte oder ungesättigte Hydroxifettsäureester oder die Alkoxylierungsprodukte gesättigter oder ungesättigter Hydroxifettsäureester von wasserlöslichen ein- oder zweiwertigen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol und Hexylenglykol.

Leicht zugängliche Fettsäureester wie Ölsäuremethylester, Tallölfettsäuremethylester, Fischölfettsäuremethylester, Rapsölfettsäuremethylester, Ölsäureethylester, Ölsäureisopropylester, Ethylenglykoldioleat, 1,2-Propylenglykoldioleat, Rizinusfettsäuremethylester, Rizinusfettsäureethylester und die alkoxylierten Derivate der Rizinusfettsäureester, soweit sie wasserunlöslich sind, sind bevorzugt.

Die genannten Ausgangsprodukte können allein oder im Gemisch eingesetzt werden und sind vorzugsweise im wesentlichen frei von Fettsäuren.

Je nach Provenienz enthalten die Ausgangsester Anteile von nichtsulfatierbaren gesättigten Estern, die das erfindungsgemäße Verfahren jedoch nicht stören und die zusammen mit den nicht sulfatierten ungesättigten Estern von den erwünschten sulfatierten Produkten abgetrennt werden können.

Freie Fettsäuren und Seifen können jedoch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren beeinträchtigen. Daher sollten dann, wenn sehr hohe Trennleistungen gefordert werden, bevorzugt Fettsäureester mit geringstmöglicher Aufspaltung eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung dieser Ester mit Schwefelsäure oder Oleum zu den Estersulfaten, die nach üblichen Methoden erfolgen kann, spielt der erreichte Sulfatierungsgrad keine entscheidende Rolle.

Der erfindungsgemäße Verdünnungsschritt führt unter Zugabe von Basen zur Phasentrennung in eine obere, ölige Phase und eine untere, wäßrige, die gewünschten sulfatierten Fettsäuren enthaltende Phase. Die obere Ölphase, die auch als "Neutralöl" bezeichnet wird, enthält im wesentlichen unsulfatierte Ester.

Zu der alkalischen Verseifung kann jede zur Fettspaltung geeignete Lauge verwendet werden, insbesondere starke Laugen wie Natronlauge und Kalilauge. Die leichte Verseifbarkeit der Fettsäureestersulfate ermöglicht jedoch auch den Einsatz schwächerer Basen wie Ammoniak oder Amine.

Die Laugenmenge richtet sich nach dem gewünschten Anteil sulfatierter Seife sowie Alkohol in der Estersulfatlösung und kann zwischen einer 10- und 100 %igen Aufspaltung des Estersulfats frei gewählt werden.

Die Alkalibehandlung in Gegenwart größerer Wassermengen gemäß der Erfindung führt praktisch ausschließlich zu einer Verseifung des Fettsäureestersulfats.

Eine Hydrolyse der unsulfatierten Anteile des Gemischs findet höchstens in einem zu vernachlässigenden Ausmaß statt.

Die alkalische Lösung wird so lange auf eine Temperatur zwischen 20°C und 160°C, bevorzugt zwischen 40 und 90°C, erhitzt, bis die Lauge verbraucht ist und die unsulfatierten Anteile sich in Form der oberen Neutralölschicht abscheiden.

Eine größere als dem organisch gebundenen Schwefelsäuregehalt äquivalente Laugenmenge ist zu vermeiden, da bei Laugenüberschuß auch der unsulfatierte Ester gespalten würde. Diese unerwünschte Verseifung kann durch Zusatz von unterstöchiometrischen Laugenmengen vermieden werden.
Wenn das aus der Sulfatierungsreaktion gewonnene Estersulfatgemisch zwischengelagert werden muß, kann es von Vorteil sein, bei der Neutralstellung des sauren Estersulfats durch einen geringen Überschuß von Lauge eine alkalische Stabilisierung vorzunehmen, um eine unkontrollierte saure Aufspaltung zu vermeiden. Dieser Laugenüberschuß muß dann bei der späteren Laugenzugabe berücksichtigt werden, so daß die zugesetzte Gesamtmenge dem organisch gebundenen Schwefelsäuregehalt höchstens äquivalent ist.
Während der Verseifungsreaktion wird die je nach Sulfatierungsgrad klare oder milchige wässrige Lösung des Sulfatierungsgemischs zunehmend trüber und es scheidet sich schließlich Öl ab. Die Phasentrennung kann physikalisch beschleunigt werden, z.B. mittels Zentrifugen oder Füllkörperkolonnen.

Die Zeit bis zum Beginn der Ölabscheidung hängt weitgehend von der Art des Fettsäureesters, dem anorganischen Salzgehalt und der Temperatur der Behandlung ab. Während sulfatierte Ester der primären Alkohole bei dem erfindungsgemäßen Verfahren schnell die unsulfatierten Anteile abscheiden, erfolgt die Abscheidung bei den sulfatierten Estern zweiwertiger Alkohole langsamer; die letzteren neigen auch stärker zu einer bleibenden Aufnahme der Neutralölanteile. Die Verfahrensoptimierung erfolgt je nach Zielvorgabe im Einzelfall durch Variation von Temperatur und - über die Laugenmenge - des Verseifungsgrades.

Es ist jedoch auch möglich und bisweilen empfehlenswert, einen nur träge reagierenden sulfatierten Ester mit einem schnellreagierenden Ester, z.B. einem sulfatierten Methylester, zu vermischen. Der zusätzlich eingesetzte sulfatierte Ester kann bezüglich der Fettsäurebasis und/oder des Sulfatierunggrades sowohl gleich als auch ungleich sein.

Die Mitverwendung des im Hinblick auf die nachfolgende Hydrolyse und Phasentrennung geeigneten Zusatzesters direkt bei der Sulfatierungsreaktion, so daß bereits ein Gemisch verschiedener geeigneter Ester gemeinsam sulfatiert und anschließend den weiteren erfindungsgemäßen Schritten unterworfen wird, ist vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den einzelnen Stufen sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei Kurzzeit-Erhitzung der alkalischen Estersulfatlösung unter Druck, beispielsweise innerhalb eines Röhren- oder Fallfilmreaktors, ist die erforderliche Verseifungstemperatur der Reaktorgeometrie und der Durchflußgeschwindigkeit anzupassen. Hierbei gilt die Regel, daß eine Verkürzung der Verweilzeit der Estersulfatlösung in der Heizstrecke eine Erhöhung der Verseifungstemperatur erfordert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele, die in Form allgemeiner Arbeitsvorschriften I bis IV mit den zugehörigen Tabellen dargestellt sind, erläutert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift I

A g eines mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellten und mit Natronlauge neutralisierten Estersulfates bzw. Estersul-

fatgemisches, welches bei einem SO_3-Gehalt von B % einen Sulfatierungsgrad S_1 aufwies, wurden mit 2.000 ml enthärtetem Wasser verdünnt. Danach wurde eine dem SO_3-Gehalt äquimolare Menge 45%ige Natronlauge zugesetzt (Menge C). Nach kräftiger Durchmischung wurde die alkalische Lösung auf ca. 50 °C erhitzt, wobei starke Eintrübung und schließlich Bildung von Schichten erfolgte. Die Phasentrennung ergab D g unsulfatierten Fettsäureester.

Aus der unteren, wäßrigen Phase wurde nach Zusatz von Mineralsäure (pH= 4) und Kochsalz das sulfatierte Fettsäuresulfat erhalten. Die Sulfatierungsgrade der Ausgangs- und Endprodukte (S_1 und S_2) sind der Tabelle I zu entnehmen.

Die Hydrolyse bei den Beispielen h und i wurde mittels 45 %iger Kalilauge bzw. konzentrierter Ammoniaklösung durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift II

A g eines mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellten und mit Natronlauge neutralisierten Estersulfates bzw. Estersulfatgemisches, das bei einem SO_3-Gehalt von B % einen Sulfatierungsgrad S_1 aufwies, wurden mit 2.000 ml enthärtetem Wasser verdünnt. Danach wurde eine auf den SO_3-Gehalt bezogene submolare Menge 45 %ige Natronlauge (Menge C) zugesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter I.

Die Versuchsergebnisses sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift III

A g eines mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellten und

mit Natronlauge neutralisierten Estersulfats bzw. Estersulfatgemischs, das bei einem SO_3-Gehalt von B % einen Sulfatierungsgrad S_1 aufwies, wurden mit 400 ml enthärteten kochendem Wasser verdünnt. Anschließend wurde die Mischung auf 80°C gebracht und eine auf den SO_3-Gehalt bezogene äquimolare Menge 45 %ige Natronlauge zugesetzt (Menge C). Nach kräftiger Durchmischung wurde die alkalische, trübe Flüssigkeit in eine Zentrifuge gegeben und 3 Minuten bei 3000 Upm zentrifugiert (Martin Christ, Osterode; Typ UJ 3, 330 Watt). Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter I.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Die Herstellung des den allgemeinen Arbeitsvorschriften I, II und III zugrundeliegenden Ausgangsmaterials wird beispielhaft anhand des Ölsäuremethylesters beschrieben:

538 g Ölsäuremethylester (Edenor ME TI 05 der Fa. HENKEL) wurden mit 350 g konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (max. 10°C) bei intensivem Rühren innerhalb 1 Stunde sulfatiert. Danach erfolgte zur Neutralisation auf einen pH-Wert von 5 bis 6 und Aufarbeitung die Zugabe von 1676 g einer alkalisch-wäßrigen Lösung, die 225 g Ätznatron und 120 g Kochsalz enthielt, so schnell wie möglich. Die Temperatur stieg dabei auf ca. 80°C. Nach dem Stehenlassen der Mischung bei 50 bis 60°C wurde die Salzlösung abgezogen und das erhaltene Estersulfat hinsichtlich Wassergehalt und Sulfatierungsgrad bestimmt (Ausbeute: 1000 g).

Wassergehalt :	40 %
Gehalt an wirksamer Substanz:	60 %
Sulfatierungsgrad:	ca. 50 %

Dieses Produkt wurde den Verfahren entsprechend den allge-

meinen Arbeitsvorschriften I (Beispiele h, i), II (Beispiele b,c,d) und III (Beispiel a) unterworfen, wobei unsulfatierter Methylester aus der wäßrigen Phase ausgeschieden wurde und der Sulfatierungsgrad entsprechend anstieg.

Allgemeine Arbeitsvorschrift IV

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I werden A g eines mit konz. Schwefelsäure hergestellten und mit Natronlauge neutralisierten Estersulfats mit einem SO_3-Gehalt von B % und einem Sulfatierungsgrad S_1 % mit 500 ml g enthärtetem Wasser verdünnt. Hydrolyse und weitere Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV dargestellt.

ERSATZBLATT

Tabelle I

Allgemeine Arbeitsvorschrift I

	Einsatz (g) A	H_2O-Zusatz (g)	Verhältnis A:H_2O	H_2O-Gehalt (%) *	SO_3 (%) B	NaOH 45%ig (g) C	Unsulf. (g) D	S_1 (%)	S_2 (%)
a) Ölsäuremethylester	1000	2000	1:2,0	80,0	8,2	90	201	57	87
b) Tallölfettsäuremethylester	1134	2000	1:1,76	78,3	8,6	108	182	58	82
c) Ölsäureisopropylester	796	2000	1:2,51	82,9	9,5	82	151	56	83
d) 1,2-Propylenglykoldioleat	984	2000	1:2,03	80,2	7,7	84	106	48	61
e) Rizinolsäuremethylester	1346	2000	1:1,49	75,8	7,1	106	470	39	71
f) Oxethylierter Rizinolsäuremethylester (3 Mole EO)	984	2000	1:2,03	80,2	6,1	66	130	41	76
g) Ölsäuremethylester Ölsäureisopropylester (1:1 gemischt)	1000	2000	1:2,00	80,0	8,4	93	193	57	85
						KOH 45%ig			
h) Ölsäuremethylester	1500	2000	1:1,33	74,3	4,8	112	145	50	89
						NH_3 conc.			
i) Ölsäuremethylester	1500	2000	1:1,33	74,3	4,8	106	65	50	68

* H_2O-Gehalt vor Hydrolyse bezogen auf einen durchschnittlichen Wassergehalt des Ausgangsprodukts von 40 %.

Tabelle II

Allgemeine Arbeitsvorschrift II

	Einsatz (g) A	H_2O-Zusatz (g)	Verhältnis A : H_2O	H_2O-Gehalt (%) *	SO_3 (%) B	NaOH,45% (g) C	Unsulf. (g) D	S_1 (%)	S_2 (%)
a) Ölsäuremethylester	750	2000	1:2,67	83,6	8,2	41	229	43	81
b) "	1000	2000	1:2,00	80,0	4,8	21	79	50	80
c) "	1000	2000	1:2,00	80,0	4,8	16	68	50	76
d) "	1000	2000	1:2,00	80,0	4,8	11	52	50	70

* H_2O-Gehalt vor Hydrolyse
bezogen auf einen durchschnittlichen Wassergehalt des Ausgangsprodukts von 40 %.

ERSATZBLATT

ERSATZBLATT

Tabelle III

Allgemeine Arbeitvorschrift III

	Einsatz (g) A	H_2O-Zusatz (g)	Verhältnis A : H_2O	H_2O-Gehalt (%) *	SO_3 (%) B	NaOH,45% (g) C	Unsulf. (g) D	S_1 (%)	S_2 (%)
a) Ölsäuremethylester	300	400	1:1,33	74,3	4,8	16	28	50	88

* H_2O-Gehalt vor Hydrolyse
bezogen auf einen durchschnittlichen Wassergehalt des Ausgangsprodukts von 40 %.

Tabelle IV

	Einsatz (g) A	H_2O-Zusatz (g)	Verhältnis A : H_2O	H_2O-Gehalt (%) *	SO_3 (%) B	NaOH,45% (g) C	Unsulf. (g) D	S_1 (%)	S_2 (%)
a) Ölsäuremethylester	1000	500	2:1	60	8,2	90	108	57	78

* H_2O-Gehalt vor Hydrolyse
bezogen auf einen durchschnittlichen Wassergehalt des Ausgangsprodukts von 40 %.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung hochsulfatierter Fettsäuren, Hydroxifettsäuren oder oxalkylierter Hydroxifettsäuren, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Sulfatierung von ungesättigten Fettsäureestern und/oder gesättigten oder ungesättigten Hydroxifettsäureestern und/oder oxalkylierten gesättigten oder ungesättigten Hydroxifettsäureestern,

- Neutralisation des Reaktionsgemischs,

- gegebenenfalls Abtrennung der Salzsole,

- Verdünnung des neutralen oder alkalisch stabilisierten Estersulfats mit Wasser,

- Zugabe einer dem organisch gebundenen Schwefelsäuregehalt höchstens äquimolaren Laugenmenge,

- Hydrolyse der alkalischen Lösung bei Temperaturen zwischen 20°C und 160°C, vorzugsweise 40 - 90°C,

- Trennung der im wesentlichen aus nicht sulfatiertem Ausgangsprodukt bestehenden Ölphase von der die hochsulfatierten Fettsäuren enthaltenden wässrigen Phase,

- Isolierung der hochsulfatierten Fettsäuren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verdünnung des neutralisierten, gegebenenfalls entsalzten Estersulfatgemischs mit mindestens der halben Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht des Sulfatierungsgemischs, verdünnt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das neutrale, gegebenenfalls entsalzte Estersulfatgemisch mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht des Sulfatierungsgemischs, verdünnt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der alkalischen Mischung zu Beginn der Hydrolyse 60 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung, beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der alkalischen Mischung zu Beginn der Hydrolyse 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das gegebenenfalls entsalzte Estersulfatgemisch mit 10 Gew.-% bis
50 Gew.-% , bezogen auf das nicht hydrolysierte Estersulfat, eines bereits hydrolysierten Estersulfats vermischt und anschließend der weiteren Hydrolyse unterworfen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des Estersulfats unter Druck erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch ge-

kennzeichnet, daß es sich bei den eingesetzten Fettsäureestern beziehungsweise Fettsäureesterderivaten um Ester niedrigmolekularer, wasserlöslicher ein- und zweiwertiger Alkohole handelt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Fettsäureester im Gemisch mit gesättigten Fettsäureestern eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einsatz eines Gemisches verschiedener Ester in die Sulfatierungsreaktion und/oder die Hydrolyse die Ester bezüglich Fettsäurebasis und/oder Sulfatierungsgrad gleich oder verschieden sein können.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Fettsäureester im wesentlichen frei sind von Fettsäuren.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Hydrolysestufe eingesetzten sulfatierten Fettsäureester im wesentlich frei sind von Aufspaltungsprodukten.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse mit starken und/oder schwachen Basen durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01257

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[5] C 07 C 303/24

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C 07 C

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category [10]	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	DE, C, 561715 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE.) 19 October 1932 (cited in the application)	

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
25 January 1990 (25.01.90)	21 February 1990 (21.02.90)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 89/01257
SA 32024

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 09/02/90

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-561715		None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 89/01257

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07C303/24

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C07C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung [11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile [12]	Betr. Anspruch Nr. [13]
A	DE,C,561715 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE.) 19 Oktober 1932 (in der Anmeldung erwähnt) ---	

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefuhrt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25.JANUAR 1990	21 FEV. 1990
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	T.K. WILLIS

1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 89/01257
SA 32024

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/02/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-C-561715		Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82