

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **79102205.8**

⑤ Int. Cl.³: **C 11 D 1/825**

⑳ Anmeldetag: **02.07.79**

③① Priorität: **06.07.78 DE 2829697**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.80 Patentblatt 80/2

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦② Erfinder: **Wegener, Ingo**
Am Felder 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑦② Erfinder: **Giesl, Johann, Dr.**
Baverter Strasse 58
D-5650 Solingen(DE)

⑦② Erfinder: **Werdehausen, Achim, Dr.**
Röntgenstrasse 37
D-5657 Haan(DE)

⑤④ Detergenzzusammensetzung.

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist eine Detergenzzusammensetzung mit 40 bis 60 Gew.-% Verbindungen der Formel I

$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_n - H$ I
 und 60 bis 40 Gew.-% Verbindungen der Formel II
 $R^2 - CH - CH - R^3$ II

$H-(OCH_2CH_2)_p-O$ $O-CH_2CH_2O)_q-H$

In den Formeln bedeuten R^1 einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest eines Fettalkohols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 Alkylreste mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in R^2 und R^3 8 bis 18 beträgt, n ist eine Zahl von 4 bis 15; p und q sind Zahlen von 0 bis 15; die Summe p und q beträgt 4 bis 15.

Die Viskosität der Detergenzzusammensetzung ist wesentlich geringer als die der Verbindungen I allein.

EP 0 007 049 A1

4000 Düsseldorf, den
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Gla/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5826

"Detergenzzusammensetzung"

Die Erfindung bezieht sich auf Detergenzzusammensetzungen auf Basis von nichtionogenen Tensiden, die bei Raumtemperatur eine verringerte Viskosität aufweisen.

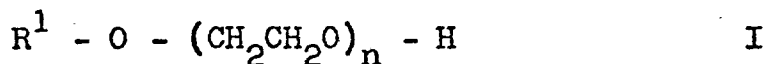
- 5 Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an Fettalkohole haben Detergenzeigenschaften und finden weite Anwendung. Diese Produkte sind jedoch nicht zufriedenstellend, da sie bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 20°C oder 278 bis 293 K wegen ihrer hohen Viskosität schlecht gießbar sind.
- 10 Ein Versuch, die Viskosität der Produkte durch Verdünnen mit Wasser zu vermindern, führte in den meisten Fällen zu einer unerwünschten Gelbildung.

- Zur Vermeidung dieser nachteiligen Erscheinungen ist in der DT-OS 22 05 337 bereits vorgeschlagen worden, den
- 15 Kondensationsprodukten von linearen Fettalkoholen mit Äthylenoxid 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Detergenzmischung, eines anionischen oberflächenaktiven Mittels beizumischen. Dieses Vorgehen hat den Nachteil,

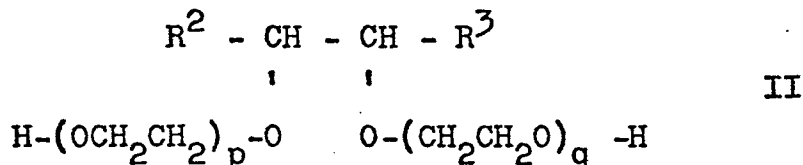
daß die Charakteristik der nichtionogenen Tenside durch den Zusatz von anionischen Tensiden vollkommen verändert wird, so daß die Trübungspunkte der Äthylenoxid-Anlagerungsprodukte stark nach höheren Temperaturen verschoben oder ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Es wurden nun Detergenzzusammensetzungen auf Basis von Anlagerungsprodukten des Äthylenoxids an Fettalkohole gefunden, die wie die bekannten Gemische mit anionischen Tensiden bei Raumtemperatur eine verringerte Viskosität haben, jedoch die Nachteile der letzteren nicht aufweisen. Die neuen Zusammensetzungen enthalten Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an innenständige vicinale Alkandiole.

Gegenstand der Erfindung ist demnach eine Detergenzzusammensetzung, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an 40 bis 60 Gew.-% Verbindungen der Formel I,



in der R^1 einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest eines Fettalkohols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 4 bis 15 bedeutet, und einem Gehalt an 60 bis 40 Gew.-% Verbindungen der Formel II,



In der R^2 und R^3 Alkylreste mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in R^2 und R^3 8 bis 18 beträgt, p und q Zahlen von 0 bis 15 darstellen und die Summe p + q im Bereich von 4 bis 15 liegt.

- Bei den Verbindungen der Formel I handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach bekannten Verfahren erhalten werden können. Als Ausgangsmaterial für ihre Herstellung können gesättigte und ungesättigte Fettalkohole mit
- 5 6 bis 18 Kohlenstoffatomen wie n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol und 9-Octadecenol-(1) eingesetzt werden. In der Regel verwendet man zur Synthese dieser oberflächenaktiven Substanzen jedoch Fettalkoholgemische,
- 10 wie sie bei der Natriumreduktion oder der katalytischen Hydrierung von Fettsäuregemischen aus der hydrolytischen Spaltung von nativen Fetten und Ölen erhalten werden. Als Beispiele für derartige Fettalkoholgemische sind die
- 15 technischen Kokos-, Palmkern-, Talg-, Soja- und Leinölfettalkohole zu nennen. Die Fettalkohole und Fettalkoholgemische werden bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von geeigneten Alkoxylierungskatalysatoren mit der entsprechenden Menge Äthylenoxid umgesetzt.
- 20 Die Verbindungen der Formel II stellen ebenfalls bekannte Substanzen dar. Sie können nach bekannten Verfahren durch Anlagern der entsprechenden Menge Äthylenoxid an Alkandiole mit nicht endständigen, vicinalen Hydroxylgruppen und 10 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten werden.
- 25 Für die Herstellung der Verbindungen der Formel II werden bevorzugt Gemische von Alkandiolen mit unterschiedlicher Kettenlänge und/oder isomerer Stellung der Hydroxylgruppen eingesetzt. Solche Alkandiole können in bekannter Weise aus Olefinen und Olefingemischen mit
- 30 innenständigen, willkürlich über die Kohlenwasserstoffkette verteilten Doppelbindungen durch Epoxydation und anschließende Hydrolyse der resultierenden Epoxyalkane erhalten werden.
- Entsprechende Olefine und Olefingemische sind z.B. durch
- 35 katalytische Dehydrierung oder Chlorierung-Dehydrochlorierung /4

rierung von linearen Paraffinen des interessierenden Kettenlängenbereichs und nachfolgende selektive Extraktion der Monoolefine mit nicht endständigen Doppelbindungen zugänglich. Diese Olefine werden nach bekannten Verfahren, 5 z.B. mit Peressigsäure, epoxydiert.

Die Hydrolyse der Epoxyalkane erfolgt ebenfalls nach literaturbekannten Verfahren, wobei sich die in der DE-OS 22 56 907 beschriebene Arbeitsweise als besonders vorteilhaft erwiesen hat. Nach diesem Verfahren werden 10 die Epoxyalkane mit 1 bis 20 gew.-%igen wässrigen Lösungen von Salzen aliphatischer Mono- und/oder Polycarbonsäuren bei Temperaturen oberhalb von 100°C und bis 300°C hydrolysiert.

Für diese Umsetzung eignen sich vor allem die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze der Essigsäure, 15 Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. Bevorzugt werden Salze von Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Auch Gemische 20 von Salzen von Mono- und Dicarbonsäuren können eingesetzt werden.

Das Mengenverhältnis zwischen zu hydrolysierendem Epoxid und Salzlösung soll mindestens 0,5 Gewichtsteile Salz- 25 lösung pro Gewichtsteil Epoxid betragen; im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, pro Gewichtsteil Epoxid 2 bis 5 Gewichtsteile Salzlösung einzusetzen.

Ferner ist es zweckmäßig, bei der Durchführung der Hydrolyse in Gegenwart von Lösungsvermittlern wie Aceton, Dioxan und Dioxolan zu arbeiten. Die Lösungsvermittler 30 werden in Mengen von mindestens 0,5 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil zu hydrolysierendem Epoxid eingesetzt. Besonders günstig ist ein Gewichtsverhältnis von 2 : 1.

Die Umsetzung kann in der Weise erfolgen, daß das Gemisch aus Epoxid, Salzlösung und gegebenenfalls Lösungsvermittler unter Rühren im Autoklaven auf die betreffende Reaktionstemperatur aufgeheizt und so lange bei dieser Temperatur gehalten wird, bis die Hydrolyse vollständig ist. Im allgemeinen sind hier Reaktionszeiten von 15 Minuten bis 2 Stunden ausreichend.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische kann auf einfache Weise nach destillativer Abtrennung gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittels durch Phasentrennung in der Wärme erfolgen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Verbindungen der Formel II eignen sich beispielsweise ein Gemisch aus isomeren vicinalen Alkandiolen der Kettenlänge C_{10} mit nicht endständigen Hydroxylgruppen, ein Gemisch aus isomeren vicinalen Alkandiolen der Kettenlänge C_{18} mit nicht endständigen Hydroxylgruppen, ein Gemisch aus isomeren vicinalen Alkandiolen der Kettenlänge $C_{11}-C_{15}$ mit nicht endständigen Hydroxylgruppen, ein Gemisch aus isomeren vicinalen Alkandiolen der Kettenlänge $C_{14}-C_{16}$ mit nicht endständigen Hydroxylgruppen und ein Gemisch aus vicinalen Alkandiolen der Kettenlänge $C_{15}-C_{18}$ mit nicht endständigen Hydroxylgruppen.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel II werden die oben beschriebenen Alkandiolgemische bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von geeigneten Alkoxylierungskatalysatoren mit der entsprechenden Menge Äthylenoxid umgesetzt. Die erhaltenen Substanzen stellen in der Regel halbfeste bis feste, wachsähnliche Produkte dar.

Ein weiterer Weg zu den Verbindungen der Formel II führt über die Umsetzung der oben beschriebenen Epoxyalkane

- mit Äthylenglykol und die nachfolgende Äthoxylierung der erhaltenen 2-Hydroxyäthyl-2-hydroxyalkyläther. Dabei werden die aus Olefingemischen gewonnenen Epoxide in bekannter Weise in Gegenwart von sauren Alkoxylierungs-
- 5 katalysatoren bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck mit im Überschuß vorhandenem Äthylenglykol umgesetzt. In einer besonders vorteilhaften, in der DE-OS 23 18 950 beschriebenen Arbeitsweise wird diese Reaktion in Gegenwart eines gesättigten aliphatischen
- 10 Kohlenwasserstoffs, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan und Octan, durchgeführt. Nach dem Abtrennen des gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittels und des überschüssigen Äthylenglykols werden die erhaltenen Reaktionsprodukte bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart
- 15 von geeigneten Alkoxylierungskatalysatoren mit der vorgesehenen Menge Äthylenoxid zu den Verbindungen der Formel II umgesetzt. Bei den auf diesem Weg hergestellten Produkte handelt es sich ebenfalls um halb feste bis feste, wachsartige Produkte.
- 20 Detergenzzusammensetzungen mit einer anwendungstechnisch besonders günstigen Charakteristik werden erhalten, wenn die zu ihrer Herstellung verwendeten Verbindungen der Formel I und der Formel II annähernd gleiche Hydrophilie aufweisen. Demgemäß stellen Detergenzzusammensetzungen, in
- 25 denen der Unterschied zwischen n in der Formel I und der Summe $p + q$ in der Formel II ≤ 2 ist, eine spezielle Ausführungsform der Erfindung dar.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Detergenzzusammensetzungen werden die Verbindungen der Formeln I und II

30 im gewünschten Mengenverhältnis mit Hilfe eines Rührwerks oder Kneters miteinander vermischt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn hierauf zu beschränken.

BeispieleBeispiel 1

- 50 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxid an ein Kokosfettalkohol-Gemisch der Kettenlänge C_{12} - C_{18} (OH-Zahl 261) wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Flügelrühreraggregates mit eingebauter Schikane mit 50 Gewichtsteilen eines Produktes vermengt, das durch Reaktion eines Epoxyalkangemisches der Kettenlänge C_{11} - C_{14} mit nicht endständigen Epoxygruppen (7,48 Gew.-% Epoxidsauerstoff) mit Äthylenglykol und anschließendes Anlagern von 10 Mol Äthylenoxid hergestellt worden war. Das erhaltene Detergenzgemisch war flüssig und löste sich spontan in Wasser. Bei der Wasserzugabe wurde keine Gel-Bildung beobachtet.
- 15 Versuchte man, das Fettalkohol-Äthylenoxid-Addukt ohne weiteren Zusatz in Wasser zu lösen, so erhielt man ein nicht gießbares Gel.

Beispiel 2

- 55 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Äthylenoxid an ein Kokosfettalkoholgemisch der Kettenlänge C_{12} - C_{18} (OH-Zahl 261) wurden wie in Beispiel 1 mit 45 Gewichtsteilen eines Produktes vermischt, das durch Anlagern von 5 Mol Äthylenoxid an ein Alkandiol-Gemisch der Kettenlänge C_{15} - C_{18} mit vicinalen, nicht endständigen Hydroxylgruppen (OH-Zahl 418) erhalten worden war. Die resultierende Detergenzmischung war flüssig und löste sich ohne Gel-Bildung spontan in Wasser.

- Beim Vermischen des Fettalkohol-Äthylenoxid-Gemisches allein mit Wasser entstand ein nicht gießbares Gel.

Beispiel 3

60 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Äthylenoxid an ein Talgfettalkohol-Gemisch der Kettenlänge $C_{14}-C_{18}$ (OH-Zahl 216) wurden wie in Beispiel 1
5 mit 40 Gewichtsteilen eines Produktes vermengt, das durch Reaktion eines Epoxyalkan-Gemisches der Kettenlänge $C_{15}-C_{18}$ mit nicht endständigen Epoxygruppen (5,35 Gew.-% Epoxysauerstoff) mit Äthylenglykol und anschließendes Anlagern von 5 Mol Äthylenoxid erhalten
10 worden war. Das resultierende Detergenzgemisch war flüssig, jedoch leicht getrübt; es löste sich ohne Schwierigkeiten klar in Wasser.

Das Vermischen des Talgfettalkohol-Äthylenoxid-Addukts allein mit Wasser führte zur Bildung eines nicht gieß-
15 baren Gels.

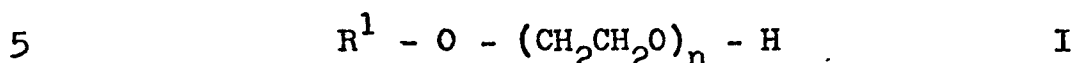
Beispiel 4

50 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an ein Oleyl-Cetylalkohol-Gemisch (OH-Zahl 216; Jod-Zahl 65) wurden wie in Beispiel 1 mit 50 Ge-
20 wichtsteilen eines Produktes vermischt, das durch Reaktion eines Epoxyalkan-Gemisches der Kettenlänge $C_{16}-C_{18}$ mit nicht endständigen Epoxygruppen (5,75 Gew.-% Epoxid-sauerstoff) mit Äthylenglykol und anschließendes Anlagern von 10 Mol Äthylenoxid erhalten worden war. Es
25 wurde ein flüssiges Produkt erhalten, das sich ohne störende Gel-Bildung in Wasser spontan löste.

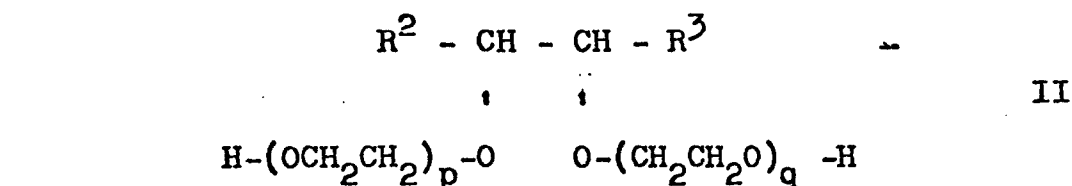
Vermischte man das Oleyl-Cetylalkohol-Äthylenoxid-Addukt ohne weiteren Zusatz mit Wasser, so entstand ein nicht gießbares Gel.

"Detergenzzusammensetzung"P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Detergenzzusammensetzung, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an 40 bis 60 Gew.-% Verbindungen der Formel I,



- in der R^1 einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest eines Fettalkohols mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 4 bis 15 bedeutet, und einem Gehalt an 60 bis 40 Gew.-% Verbindungen der Formel II,



- in der R^2 und R^3 Alkylreste mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in R^2 und R^3 8 bis 18 beträgt, p und q Zahlen von 0 bis 15 darstellen und die Summe $p + q$ im Bereich von 4 bis 15 liegt.

2. Detergenzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterschied zwischen n in der Formel I und der Summe $p + q$ in der Formel II ≤ 2 ist.

0007049



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 102 205.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A1 - 2 331 014 (HENKEL) * ganzes Dokument *		C 11 D 1/825
A	DE - A1 - 2 327 860 (HENKEL) * ganzes Dokument *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D 1/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abchlußdatum der Recherche 27-09-1979	Prüfer SCHULTZE