

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: 80107211.7

 Int. Cl.³: **C 11 D 1/825**
C 11 D 1/66

 22 Anmeldetag: 20.11.80

 30 Priorität: 29.11.79 DE 2948100

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 10.06.81 Patentblatt 81/23

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

 71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
 -Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67
 D-4000 Düsseldorf 1(DE)

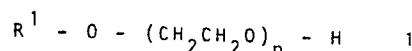
 72 Erfinder: Wegener, Ingo
 Am Falder 20
 D-4000 Düsseldorf 13(DE)

 72 Erfinder: Glasl, Johann, Dr.
 Bayer Strasse 58
 D-5650 Soligen(DE)

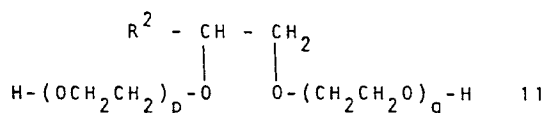
 72 Erfinder: Werdehausen, Achim, Dr.
 Röntgenstrasse 37
 D-5657 Haan(DE)

 54 Detergenzzusammensetzung.

 57 Detergenzzusammensetzung mit 40 - 60 Gew.-% Verbindungen der Formel I



und 60 - 40 Gew.-% Verbindungen der Formel II



EP 0 029 965 A1

In den Formeln bedeutet R¹ einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest eines Fettalkohols mit 6 - 18 Kohlenstoffatomen und R² einen Alkylrest mit 8 - 14 Kohlenstoffatomen. n ist eine Zahl von 4 - 15. p und q sind Zahlen von 0 - 15, wobei die Summe p + q im Bereich von 4 - 15 liegt.

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

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

D 6073 EP

Detergenzzusammensetzung

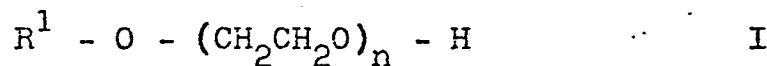
Die Erfindung bezieht sich auf Detergenzzusammensetzungen auf Basis von nichtionogenen Tensiden, die bei Raumtemperatur eine verringerte Viskosität aufweisen.

- 5 Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids 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 wegen ihrer hohen Viskosität schlecht gießbar
10 sind. Ein Versuch, die Viskosität der Produkte durch Verdünnen mit Wasser zu vermindern, führte in den meisten Fällen zu einer unerwünschten Gelbindung

- Zur Vermeidung dieser nachteiligen Erscheinungen ist in der DT-OS 22 05 337 bereits vorgeschlagen worden, den Kondensationsprodukten von linearen Fettal-
15 koholen mit Ethylenoxid 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Detergenzmischung, eines anionischen oberflächenaktiven Mittels beizumischen. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, daß die Charakteristik der nicht-
20 ionogenen Tenside durch den Zusatz von anionischen Tensiden vollkommen verändert wird, so daß die Trübungspunkte der Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte stark nach höheren Temperaturen verschoben oder ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Es wurden nun Detergenzzusammensetzungen auf Basis von Anlagerungsprodukten des Ethylenoxids 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 Ethylenoxids an vicinale Alkan-

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 einen Alkylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, während 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

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
5 oberflächenaktiven Substanzen jedoch Fettalkoholgemische, 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 technischen Kokos-, Palmkern-,
10 Talg-, Soja- und Leinölfettalkohole zu nennen. Die Fettalkohole und Fettalkoholgemische werden bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von geeigneten Alkoxylierungskatalysatoren mit der
15 entsprechenden Menge Ethylenoxid umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel II stellen ebenfalls bekannte Substanzen dar. Sie können nach bekannten Verfahren durch Anlagern der entsprechenden Menge Ethylenoxid an Alkandiole-1,2 mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten werden. Für die Herstellung der Verbindungen der Formel II werden bevorzugt Gemische von Alkandiolen-1,2 mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt. Solche Alkandiole können in bekannter Weise aus 1,2-Olefinen und Gemischen solcher Olefine
20 durch Epoxydation und anschließende Hydrolyse der resultierenden Epoxyalkane erhalten werden.

Entsprechende Olefine und Olefingemische können beispielsweise durch Kracken von Paraffinkohlenwasserstoffen nach geeigneten Verfahren oder auf aluminochemischem Weg in guten Ausbeuten erhalten werden.
30 Diese Olefine werden nach bekannten Verfahren, 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
5 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 allen die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze der
10 Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. Bevorzugt werden Salze von Dicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Azelainsäure
15 und Sebacinsäure. Auch Gemische von Salzen von Mono- und Dicarbonsäuren können eingesetzt werden.

Das Mengenverhältnis zwischen zu hydrolysierendem Epoxid und Salzlösung soll mindestens 0,5 Gewichtsteile Salzlösung pro Gewichtsteil Epoxid betragen; im
20 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
25 Aceton, Dioxan und Dioxolan zu arbeiten. Die Lösungsvermittler 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
30 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
5 ausreichend.

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

10

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Verbindungen der Formel II eignen sich beispielsweise Decandiol-1,2, Dodecandiol-1,2, Octadecandiol-1,2, ein Gemisch aus Alkandiolen-1,2 der Kettenlänge $C_{11}-C_{14}$, ein Gemisch
15 aus Alkandiolen-1,2 der Kettenlänge $C_{12}-C_{14}$, ein Gemisch aus Alkandiolen-1,2 der Kettenlänge $C_{15}-C_{18}$ und ein Gemisch aus Alkandiolen-1,2 der Kettenlänge $C_{16}-C_{18}$.

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

25 Ein weiterer Weg zu den Verbindungen der Formel II führt über die Umsetzung der oben beschriebenen Epoxyalkane mit Ethylenglykol und die nachfolgende Ethoxylierung der erhaltenen (2-Hydroxyethyl)-hydroxyalkylether. Dabei werden die aus Olefingemischen gewonnenen Epoxide in bekannter Weise in Gegenwart von
30

sauren Alkoxylierungskatalysatoren bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck mit im Überschuß vorhandenen Ethylenglykol umgesetzt. Nach dem Abtrennen des gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittels und des überschüssigen Ethylenglykols werden die erhaltenen Reaktionsprodukte bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von geeigneten Alkoxylierungskatalysatoren mit der vorgesehenen Menge Ethylenoxid zu den Verbindungen der Formel II umgesetzt. Bei den auf diesem Weg hergestellten Produkten handelt es sich ebenfalls um halb feste bis feste, wachsartige Produkte.

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 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 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

- 40 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylenoxid an ein Kokosfettalkoholgemisch der Kettenlänge C_{12} - C_{18} (OH-Zahl 261) wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Flügelrühraggregates mit eingebauter Schikane mit 60 Gewichtsteilen eines Produktes vermengt, das durch Reaktion eines 1,2-Epoxyalkangemisches der Kettenlänge C_{12} - C_{14} (7,0 Gew.-% Epoxidsauerstoff) mit Ethylenglykol und anschließendes Anlagern von 10 Mol Ethylenoxid 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-Ethylenoxid-Addukt ohne weiteren Zusatz in Wasser zu lösen, so erhielt man ein nicht gießbares Gel.

Beispiel 2

- 60 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Talgfettalkohol-Gemisch der Kettenlänge C_{16} - C_{18} (OH-Zahl 215) wurden wie in Beispiel 1 mit 40 Gewichtsteilen eines Produktes vermengt, das durch Reaktion eines 1,2-Epoxyalkangemisches der Kettenlänge C_{12} - C_{14} mit Ethylenoxid und anschließendes Anlagern von 4 Mol Ethylenoxid erhalten worden war. Das entstandene Gemisch war flüssig und klar; es löste sich in kaltem Wasser in jedem Verhältnis und spontan auf.

- Im Gegensatz dazu löste sich das pastöse Talgfettalkohol-Ethylenoxidaddukt in Wasser nur sehr langsam und unter starker Gel-Bildung auf.

Beispiel 3

40 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 10
Mol Ethylenoxid an ein Oleyl-Cetylalkohol-Gemisch
(OH-Zahl 216; Jod-Zahl 55) wurden wie in Beispiel 1
5 mit 60 Gewichtsteilen eines Produktes vermischt, das
durch Reaktion eines 1,2-Epoxyalkangemisches der
Kettenlänge C_{12} - C_{14} mit Ethylenglykol und anschlie-
bendes Anlagern von 10 Mol Ethylenoxid erhalten wor-
den war. Es wurde ein flüssiges, klares Detergenz-
10 gemisch erhalten, das sich klar und ohne störende
Gel-Bildung spontan in Wasser löste.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Oleyl-Cetylalko-
hol-Ethylenoxid-Addukt war fest; wurde es ohne weite-
ren Zusatz mit Wasser vermischt, so entstand ein nicht-
15 gießbares Gel.

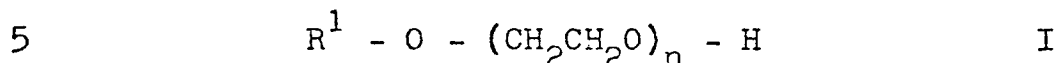
Beispiel 4

50 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 5
Mol Ethylenoxid an ein Kokosfettalkoholgemisch der
Kettenlänge C_{12} - C_{18} (OH-Zahl 261) wurden analog Bei-
20 spiel 1 mit 50 Gewichtsteilen eines Produktes ver-
mischt, das durch Reaktion eines 1,2-Epoxyalkangemi-
sches der Kettenlänge C_{12} - C_{14} mit Ethylenglykol und
nachfolgendes Anlagern von 6 Mol Ethylenoxid erhalten
worden war. Das resultierende Gemisch war klar und
25 flüssig; es löste sich beim Eingießen in kaltes Wasser
ohne Gel-Bildung auf.

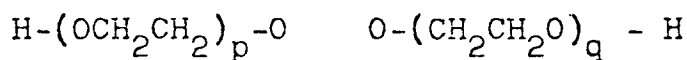
Demgegenüber löste sich das hochviskose, trübe Kokos-
fettalkohol-Ethylenoxid-Addukt in kaltem Wasser nur
unter Gel-Bildung auf.

DetergenzzusammensetzungP 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 13 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 einen Alkylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, während 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.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029965

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 7211.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P, X	DE - A1 - 2 829 697 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1 und 2 * & EP - A1 - 0 007 049 --	1, 2	C 11 D 1/825 C 11 D 1/66
D	DE - A - 2 205 337 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) * ganzes Dokument * ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			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	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	04-02-1981	SCHULTZE	