

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**13.05.87**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/20, C 11 D 1/12,**  
**C 11 D 1/28, C 11 D 17/00**

②① Anmeldenummer: **83110590.3**

②② Anmeldetag: **24.10.83**

⑤④ **Verwendung von niedermolekularen organischen Verbindungen als Viskositätsregler für hochviskose technische Tensid-Konzentrate.**

③③ Priorität: **02.11.82 DE 3240403**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.05.84 Patentblatt 84/20**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.05.87 Patentblatt 87/20**

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 084 154**  
**DE - A - 2 550 341**

⑦③ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

⑦② Erfinder: **Schmid, Karl, Dr., Stifterstrasse 10, D-4020 Mettmann (DE)**  
Erfinder: **Baumann, Horst, Dr., Vogelwarte 17, D-5653 Leichlingen (DE)**  
Erfinder: **Rommerskirchen, Hans Josef, Saganer Weg 21, D-4000 Düsseldorf (DE)**

**EP O 108 321 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).

## Beschreibung

Bei der Herstellung von pulverförmigen oder körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln nach dem im grosstechnischen Massstab gebräuchlichen Heissprühverfahren geht man von wässrigen Aufschlämmungen («Slurry» genannt) aus, die einen grossen Teil der Waschmittelbestandteile oder auch alle Waschmittelbestandteile enthalten. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es wichtig, dass der Slurry möglichst reich an Waschmittelbestandteilen, d.h. möglichst arm an flüssigen Ballaststoffen ist. Man verwendet zum Ansetzen des Slurries daher die geringstmögliche Wassermenge. Der Konzentrierung sind aber Grenzen durch die höchstmögliche Viskosität, bei welcher der Slurry gerade noch verarbeitet werden kann, gesetzt.

Ein wesentlicher Bestandteil der meisten Wasch- und Reinigungsmittel sind anionische Tenside, die bei der Herstellung des Waschmittel-Slurries meist als pastenförmige Konzentrate in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Der Tensidgehalt technischer Konzentrate liegt zum Beispiel im Fall der  $\alpha$ -Sulfotetrasäuremethylester bei ca. 30 Gew.%. Pasten mit höherem Tensidgehalt lassen sich aber nicht mehr verarbeiten.

Eine Besonderheit im rheologischen Verhalten von Tensidkonzentraten besteht darin, dass sie auf die Zugabe von Wasser nicht mit einer Viskositätsverminderung, sondern zunächst mit einer Verdickung zu einem gelartigen Zustand reagieren, woraus für den Verarbeiter weitere Probleme erwachsen. Beispielsweise ist es häufig nicht einfach, gebildete Gelklumpen wieder in Lösung zu bringen, oder es verstopfen Ventile von Pumpen und Behältern.

Zur Lösung dieser Probleme sind verschiedene Vorschläge bekannt geworden. In der DE-OS 2 251 405 beispielsweise werden die Salze bestimmter Carbonsäuren, insbesondere Hydroxycarbonsäuren, als Viskositätsregulatoren beschrieben. Nach der Lehre der DE-OS 2 305 554 sind sulfonierte aromatische Verbindungen für diese Zwecke geeignet. Die DE-OS 2 326 006 nennt Sulfate oder Sulfonate von aliphatischen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffen als Viskositätsregulatoren. Auch der Zusatz von niederen Alkanolen wird als Möglichkeit zur Viskositätsverminderung in den genannten Druckschriften aufgeführt. Ferner wird der Zusatz der altbekannten Hydrotrope wie zum Beispiel Cumolsulfonat oder von sauren Phosphorsäureestern (DE-AS 1 617 160) oder von mehrwertigen Alkoholen, bestimmten Carbonsäuren und/oder Estern dieser Verbindungen beschrieben (EP-OS 8 060). Aus der europäischen Offenlegungsschrift Nr. 24 711 ist bekannt, zur Verbesserung des Fliessverhaltens von anionischen Tensidkonzentraten Sulfate von bestimmten Polyalkyletherglykolen zuzusetzen.

Manche der in der Literatur genannten Zusätze wirken nicht bei allen Tensid-Konzentraten, andere müssen in hoher Konzentration eingesetzt

werden, und wieder andere, wie niedere Alkanole, erniedrigen den Flammpunkt der Konzentrate.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Substanzen zur Verbesserung des Fliessverhaltens von wässrigen technischen Aniontensid-Konzentraten, insbesondere von  $\alpha$ -Sulfotetrasäureestern, so dass diese in höheren Konzentrationen als bisher verarbeitbar sind bzw. beim Verdünnen mit Wasser kein Ansteigen der Viskosität aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass man durch die Verwendung von niedermolekularen organischen Verbindungen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Gruppen:

a) in  $\alpha$ -Stellung durch Halogen-, Cyan- oder Sulfogruppen substituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylmonocarbonsäuren, deren Salze oder deren Ester mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkanolen, insbesondere mit Ethanol oder Methanol,

b) in  $\alpha$ -Stellung durch Halogen-, Cyan- oder Sulfogruppen substituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylendicarbonsäuren, deren Salze oder deren Ester mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkanolen, insbesondere mit Ethanol oder Methanol,

c) Nitrilotriessigsäure und deren Salze,

d) Etheralkohole mit 2 bis 4 Alkylenglykoleinheiten und einer Alkoxygruppe, insbesondere einer Methoxy- oder Ethoxy-Gruppe

als Viskositätsregler für hochviskose technische Tensid-Konzentrate vom Typ der synthetischen anionischen Tenside, insbesondere von  $\alpha$ -Sulfotetrasäureestern mit wenigstens 30 Gew.%  $\alpha$ -Sulfotetrasäureester, wobei man den Viskositätsregler in Mengen von 1–15 Gew.%, bezogen auf die Tensid-Menge, zusetzt, so dass eine Viskositätsverminderung der Konzentrate auf höchstens 10 000 mPas bei 70°C eintritt, die gewünschten Effekte erzielen kann. D.h., man kann die Viskosität der Konzentrate bei der jeweiligen Verarbeitungstemperatur, d.h. bei der Temperatur, bei der die Tensidkonzentrate hergestellt, gepumpt, mit anderen Waschmittelbestandteilen vermischt oder versprüht werden, was man im allgemeinen zwischen 60 und 90°C vornimmt, auf eine für eine Verarbeitung geeignete Viskosität von höchstens 10 000 mPas vermindern.

Ein weiterer, sehr wesentlicher Vorteil der erfindungsgemässen Verwendung besteht darin, dass man bei der technischen Herstellung der Tensidkonzentrate den Tensidgehalt auf Werte bis annähernd etwa 60 Gew.% einstellen kann, ohne dass die Viskosität die für die Verarbeitbarkeit zulässige Obergrenze von etwa 10 000 mPas übersteigt, wodurch Tensidkonzentrate mit geringerem Wasserballast erhalten werden. Beim Verdünnen dieser Konzentrate tritt zudem nicht der sonst zu beobachtende vorübergehende Anstieg der Viskosität auf, was für die Verarbeitung ebenfalls von Vorteil ist.

Die Viskositätsregler setzt man den wässrigen technischen Aniontensid-Konzentraten vorzugsweise in Mengen von ca. 10 Gew.%, d.h. insbesondere 7–12 Gew.%, bezogen auf den Tensidge-

halt, zu, wobei man durch die Mengen des zugesetzten Viskositätsreglers die erwünschte Viskositätserniedrigung des Konzentrats bestimmt. Die als Viskositätsregler geeigneten Verbindungen leiten sich beispielsweise von Essigsäure, Bernsteinsäure oder Malonsäure ab. Besonders geeignet sind die Natriumsalze der genannten Verbindung. Beispiele für die genannten Verbindungen sind die Natriumsalze der Monochloressigsäure, der  $\alpha$ -Sulfobernsteinsäure, der  $\alpha$ -Sulfomalonsäure, der  $\alpha$ -Sulfoessigsäure, des  $\alpha$ -Sulfoessigsäuremethylesters, der Cyanessigsäure sowie der Cyanessigsäureethylester.

Die genannten Verbindungen können einzeln oder auch im Gemisch zugesetzt werden. Die viskositätsvermindernde Wirkung ist besonders stark ausgeprägt bei niedrigen pH-Werten, beispielsweise bei pH-Werten unter 7. Dies ist in manchen Fällen ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Verwendung der genannten Verbindungen. Auch der Zusatz von anderen Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen bewirkt eine Viskositätsverminderung von Aniontensid-Konzentraten; Beispiele für derartige Verbindungen sind die Natriumsalze von Vinylsulfonat und Nitrilotriessigsäure. Ebenfalls geeignet ist Dipropylenglykolmonomethylether als Viskositätsregler. Diese Verbindung des Typs d) der vorgenannten Viskositätsregler stellt einen Etheralkohol dar, der zwei Propylenglykoleinheiten und eine Methoxygruppe enthält. Verbindungen des Typs d), bei denen die Alkylengruppe Ethylenglykol- oder Trimethylenglykol-Einheiten darstellen, sind ebenso geeignet wie Verbindungen, deren Alkoxygruppen Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen sind. Etheralkohole mit Propylenglykoleinheiten und Methoxygruppen sind aber bevorzugt. Besonders bewährt haben sich 10 Gew.%ige Zusätze der Natriumsalze von Nitrilotriessigsäure,  $\alpha$ -Sulfoessigsäuremethylester, Chloressigsäure und Cyanessigsäureethylester. Sie sind daher bevorzugt.

Die Viskositätsregulierung ist für Konzentrate von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern ein besonderes Problem, da bereits Konzentrate mit mehr als etwa 30 Gew.% Tensidgehalt nicht mehr gut verarbeitbar sind. Ohne das Viskositätsproblem wäre es technisch möglich, Tensidkonzentrate mit bis zu etwa 80 Gew.% Tensid-Gehalt herzustellen. Die Viskositätsverminderung von  $\alpha$ -Sulfofettsäureester-Konzentraten ist daher ein besonderes Ziel der vorliegenden Erfindung.

Die  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, zu deren Konzentration man die genannten Viskositätsregler zusetzt, leiten sich von Fettsäuren mit 10 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül ab. Die Einführung der Sulfogruppe erfolgt entweder durch Sulfonierung der Fettsäure und anschliessende Veresterung der Carboxylgruppe mit Alkohol oder durch Sulfonierung eines entsprechenden Fettsäureesters. Nach beiden Verfahren werden Ester von Sulfofettsäuren erhalten, die die Sulfosäuregruppe in  $\alpha$ -Stellung enthalten. Besonders geeignete  $\alpha$ -Sulfofettsäureester sind die Alkali- oder Ammoniumsalze des Ethyl- und insbesondere des Methylesters von Talgfettsäure mit einer Sulfogruppe in  $\alpha$ -Stellung, wobei die Säurekomponente der Fettsäureester im wesentlichen aus gesättigten  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Fettsäuren besteht. Die Salze werden durch Neutralisation der sauren Ester mit den entsprechenden Basen hergestellt.

#### Beispiele

Im folgenden wird die Wirksamkeit von Viskositätsreglern an ca. 50 bis ca. 60 Gew.%igen Konzentraten des Na-Salzes von  $\alpha$ -Sulfo-Talgfettsäuremethylester gezeigt. Dabei dampfte man eine entsprechende 30 Gew.%ige Paste (Sulfiergrad 97,4%) bis zur Trockne ein. Das erhaltene Pulver diente zum Ansetzen der Konzentrate mit den in der folgenden Tabelle angegebenen und durch Epton-Titration überprüften Konzentrationen. Den Konzentraten setzte man die folgenden Viskositätsregler zu:

A =  $\alpha$ -Sulfoessigsäuremethylester, Natriumsalz  
B = Chloressigsäure, Natriumsalz  
C = Cyanessigsäureethylester

Die Konzentrate mit den Viskositätsreglern wurden auf dem Dampfbad erhitzt, bis man klare Flüssigkeiten erhielt. Nach Entschäumen dieser Flüssigkeiten in einer Zentrifuge wurden deren Viskositäten in einem Höppler-Kugelfallviskosimeter bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die erzielte Viskositätsverringerung ist in der folgenden Tabelle aufgeführt. Vergleichbare Ergebnisse erhielt man mit  $\alpha$ -Sulfobernsteinsäureethylester,  $\alpha$ -Sulfoadipinsäuremethylester oder der  $\alpha$ -Chlorvaleriansäure.

Man erhielt folgende Ergebnisse:

| Nr. | Viskositätsregler<br>Gew. % | pH-Wert | $\alpha$ -Sulfotalgfett-<br>säuremethylester, Gew. % | Viskositäten (mPas) bei 70°C |
|-----|-----------------------------|---------|------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1   | A 10                        | 4       | 51                                                   | 900                          |
| 2   | A 10                        | 7       | 49                                                   | 1100                         |
| 3   | B 10                        | 4       | 53                                                   | 590                          |
| 4   | B 10                        | 7       | 53                                                   | 960                          |
| 5   | A 5 + B 5                   | 4       | 60                                                   | 530                          |
| 6   | C 10                        | 5       | 52                                                   | 575                          |

Demgegenüber wies ein  $\alpha$ -Sulfotalgfettsäuremethylester-Konzentrat mit ca. 50 Gew.% Aktivsubstanz bei 65°C ohne Zusatz eines Viskositätsreglers eine Viskosität von über 50 000 mPas und ein ca. 29 Gew.%iges Konzentrat eine Viskosität von ca. 25 000 mPas auf. Ersetzt man die Viskositätsregler A, B und C durch andere der genannten Verbindungen, erzielt man vergleichbare Effekte. Konzentrate von Talgalkoholsulfaten reagieren ähnlich; Erhöhung der Arbeitstemperatur wirkt ebenfalls viskositätsmindernd; dies ist aber schon wegen des höheren Energieaufwandes nicht angebracht.

### Patentansprüche

1. Verwendung von niedermolekularen organischen Verbindungen, umfassend eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Gruppen:

a) in  $\alpha$ -Stellung durch Halogen-, Cyan- oder Sulfogruppen substituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylmonocarbonsäuren, deren Salze oder deren Ester mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkanolen, insbesondere mit Ethanol oder Methanol,

b) in  $\alpha$ -Stellung durch Halogen-, Cyan- oder Sulfogruppen substituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylendicarbonsäuren, deren Salze oder deren Ester mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkanolen, insbesondere mit Ethanol oder Methanol,

c) Nitrilotriessigsäure und deren Salze,

d) Etheralkohole mit 2 bis 4 Alkylenglykoleinheiten und einer Alkoxygruppe, insbesondere einer Methoxy- oder Ethoxy-Gruppe

als Viskositätsregler für hochviskose technische Tensid-Konzentrate vom Typ der synthetischen anionischen Tenside, insbesondere von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern mit wenigstens 30 Gew.% des Na-Salzes von  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, wobei man den Viskositätsregler in Mengen von 1–15 Gew.%, bezogen auf die Tensid-Menge, zusetzt, so dass eine Viskositätsverminderung der Konzentrate auf höchstens 10 000 mPas bei 70°C eintritt.

2. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Viskositätsregler in Mengen von 7–12 Gew.%, bezogen auf den Tensid-Gehalt der Konzentrate.

3. Verwendung der Natriumsalze der  $\alpha$ -Sulfobernsteinsäure, der  $\alpha$ -Sulfofomalonsäure, der  $\alpha$ -Sulfoessigsäure, der Cyanessigsäure und insbesondere der Monochloressigsäure, des  $\alpha$ -Sulfoessigsäuremethylesters, der Nitrilotriessigsäure sowie des Cyanessigsäureethylesters nach den Ansprüchen 1 und 2 als Viskositätsregler für Konzentrate von Aniontensiden, insbesondere von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern.

4. Verwendung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Viskositätsregler in  $\alpha$ -Sulfofettsäureester-Konzentraten mit pH-Werten unter 7.

5. Verwendung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Viskositätsregler für Konzentrate von  $\alpha$ -Sulfo-(hydrierter Talg-)fettsäu-

reethyl- und insbesondere -methylester in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze.

### Claims

1. The use of low molecular weight organic compounds comprising one or more compounds from the following groups:

a)  $C_1$ - $C_6$  alkylmonocarboxylic acids substituted in the  $\alpha$ -position by halogen, cyano or sulfo groups, salts or esters thereof with  $C_1$ - $C_6$  alkanols, particularly ethanol or methanol,

b)  $C_1$ - $C_6$  alkylendicarboxylic acids substituted in the  $\alpha$ -position by halogen, cyano or sulfo groups, salts or esters thereof with  $C_1$ - $C_6$  alkanols, particularly ethanol or methanol,

c) nitrilotriacetic acid and salts thereof,

d) ether alcohols containing from 2 to 4 alkylene glycol units and one alkoxy group, particularly a methoxy or ethoxy group,

as viscosity regulators for highly viscous technical surfactant concentrates of the synthetic anionic surfactant type, more especially  $\alpha$ -sulfofatty acid esters containing at least 30% by weight of the Na-salt of  $\alpha$ -sulfo fatty acid esters, the viscosity regulator being added in quantities of from 1 to 15% by weight, based on the quantity of surfactant, so that the viscosity of the concentrates is reduced to at most 10 000 mPas at 70°C.

2. The use of the compounds claimed in Claim 1 as viscosity regulators in quantities of from 7 to 12% by weight, based on the surfactant content of the concentrates.

3. The use of the sodium salts of  $\alpha$ -sulfo succinic acid,  $\alpha$ -sulfo malonic acid,  $\alpha$ -sulfoacetic acid, cyanoacetic acid and particularly monochloroacetic acid,  $\alpha$ -sulfoacetic acid methyl ester, nitrilotriacetic acid and cyanoacetic acid ethyl ester according to Claims 1 and 2 as viscosity regulators for concentrates and anionic surfactants, particularly  $\alpha$ -sulfofatty acid esters.

4. The use of the compounds claimed in Claims 1 to 3 as viscosity regulators in  $\alpha$ -sulfofatty acid ester concentrates having pH-values below 7.

5. The use of the compounds claimed in Claims 1 to 4 as viscosity regulators for concentrates of  $\alpha$ -sulfo-(hydrogenated tallow)-fatty acid ethyl and particularly methyl ester in the form of its alkali or ammonium salts.

### Revendications

1. Utilisation de composé organique à poids moléculaire inférieur, comprenant un ou plusieurs composés appartenant aux groupes suivants:

a) acides alcoyl (en  $C_1$ - $C_6$ ) monocarboxyliques substitués par des groupes halogène, cyano ou sulfo en position  $\alpha$ , leurs sels ou leurs esters avec des alcanols en  $C_1$  à  $C_6$ , en particulier avec de l'éthanol ou du méthanol,

b) acides alcoylène (en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) dicarboxyliques substitués par des groupes halogène, cyano ou sulfo en position  $\alpha$ , leurs sels ou leurs esters avec des alcanols en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, en particulier avec de l'éthanol ou du méthanol,

c) acide nitrilotriacétique et ses sels,

d) éther-alcools ayant 2 à 4 unités alcoylène glycol et un groupe alcoxy, en particulier un groupe méthoxy ou éthoxy,

comme régulateurs de viscosité pour concentrés technique de tensioactifs à haute viscosité du type des tensioactifs anioniques synthétiques, en particulier d'esters d' $\alpha$ -sulfoacides gras avec au moins 30% en poids du sel sodique de l'ester d' $\alpha$ -sulfoacide gras, avec addition du régulateur de viscosité en des quantités de 1 à 15% en poids par rapport à la quantité de tensioactif, pour que se produise une diminution de la viscosité des concentrés jusqu'à atteindre au plus 10 000 mPas à 70°C.

2. Utilisation des composés selon la revendication 1 comme régulateurs de viscosité en des

quantités de 7 à 12% en poids par rapport à la teneur en tensioactifs des concentrés.

3. Utilisation des sels sodiques d'acide  $\alpha$ -sulfo succinique, d'acide  $\alpha$ -sulfo malonique, d'acide  $\alpha$ -sulfo acétique, d'acide cyanacétique et en particulier d'acide monochloracétique, de l'ester méthylique d'acide  $\alpha$ -sulfoacétique, d'acide nitrilotriacétique de même que de l'ester éthylique d'acide cyanacétique selon les revendications 1 et 2 comme régulateurs de viscosité pour concentrés de tensioactifs anioniques, en particulier d'esters d' $\alpha$ -sulfoacides gras.

4. Utilisation des composés selon les revendications 1 à 3 comme régulateurs de viscosité dans des concentrés d'esters d'acides gras sulfonés à des valeurs de pH inférieures à 7.

5. Utilisation des composés selon les revendications 1 à 3 comme régulateurs de viscosité pour concentrés de l'ester éthylique et en particulier méthylique de l'acide gras (hydrogéné de suif)  $\alpha$ -sulfonique, sous forme de leurs sels alcalins ou d'ammonium.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5