



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 186 896
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85116508.4

51 Int. Cl. 4: **C 11 D 1/28, C 11 D 1/12**

22 Anmeldetag: 23.12.85

30 Priorität: 31.12.84 DE 3447859

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Hoithausen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.07.86
Patentblatt 86/28

72 Erfinder: **Linde, Karl-Heinz, Erlenweg 8,**
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Klötzer, Dietrich, Dr., Am Rittersberg 8,**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

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

64 **Verwendung von Alkansulfonaten als Viskositätsregler für hochviskose Aniontensid-Konzentrate.**

67 Als Viskositätsregler für wäßrige hochkonzentrierte technische Aniontensid-Konzentrate, insbesondere für α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentrate, die wenigstens 30 Gewichtsprozent α -Sulfofettsäureestersalz enthalten, werden Alkalimetallalkansulfonate mit einer mittleren Kohlenstoffzahl von 11 bis 21 als Viskositätsregler verwendet. Dabei werden die Viskositätsregler in Mengen von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Tensidgehalt, eingesetzt, so daß die Konzentrate bei 40°C eine Viskosität von höchstens 10 000 mPas aufweisen.

EP 0 186 896 A2

0186896

Henkelstrasse 67
4000 Düsseldorf

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Düsseldorf, den 28.12.1984

Dr. Gla/Pr

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

D 7035 EP

"Verwendung von Alkansulfonaten als Viskositätsregler
für hochviskose Aniontensid-Konzentrate"

Bei der Herstellung von pulverförmigen oder körnigen
Wasch- und Reinigungsmitteln nach dem im großtechnischen
5 Maßstab gebräuchlichen Heißsprühverfahren geht man von
wäßrigen Aufschlämmungen ("Slurries") aus, die einen
großen Teil der Waschmittelbestandteile oder auch alle
Waschmittelbestandteile enthalten. Unter wirtschaftli-
chen Gesichtspunkten ist es wichtig, daß diese Auf-
10 schlämmungen möglichst reich an Waschmittelbestandteilen
und möglichst arm an flüssigen Ballaststoffen sind. Man
verwendet daher zum Ansetzen der Slurries die geringst-
mögliche Wassermenge. Der Konzentrierung sind aber Gren-
zen gesetzt durch die höchstmögliche Viskosität, bei der
15 die Slurries gerade noch verarbeitet werden können.

Ein wesentlicher Bestandteil der meisten Wasch- und
Reinigungsmittel sind anionische Tenside, die bei der
Herstellung der Waschmittel-Slurries meist als pasten-
20 förmige Konzentrate in Form ihrer Alkalimetall- oder
Ammoniumsalze eingesetzt werden. Der Tensidgehalt der
technischen Konzentrate liegt z.B. im Fall der α -Sul-
fotalgfettsäuremethylester-Natriumsalze bei ca. 30
Gew.-%. Pasten mit höherem Tensidgehalt lassen sich
25 praktisch nur noch unter großen Schwierigkeiten oder

überhaupt nicht mehr verarbeiten. Eine Besonderheit im rheologischen Verhalten dieser Aniontensid-Konzentrate 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 dadurch, daß sich Ventile und Rohrleitungen verstopfen oder daß sich gebildete Gelklumpen erst nach mechanischer Zerkleinerung wieder in Lösung bringen lassen.

Zur Lösung dieser Probleme sind bereits verschiedene Vorschläge bekannt geworden. So beschreibt beispielsweise die DE-OS 22 51 405 die Salze bestimmter Carbonsäuren, insbesondere Salze von Hydroxycarbonsäuren als Viskositätsregulatoren. Nach der Lehre der DE-OS 23 05 554 sind sulfonierte aromatische Verbindungen für diesen Zweck geeignet. Die DE-OS 23 26 006 nennt Sulfate oder Sulfonate von aliphatischen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen als Viskositätsregulatoren. Auch der Zusatz von niederen Alkoholen wird als Möglichkeit zur Viskositätsverminderung in den genannten Druckschriften aufgeführt. Ferner wird der Zusatz der altbekannten Hydrotrope wie z.B. Cumolsulfonat, oder von sauren Phosphorsäureestern (DE-AS 16 17 160), mehrwertigen Alkoholen, bestimmten Carbonsäuren und/oder Estern dieser Verbindungen beschrieben (EP-OS 8 060). Die Verwendung von Sulfaten bestimmter Polyalkylenetherglykole zur Verbesserung des Fließverhaltens von Aniontensid-Konzentration ist aus der EP-OS 24 711 bekannt.

Von den in der Literatur genannten Zusätzen wirken manche nicht bei allen Tensidkonzentraten, andere müssen in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, und wieder andere, wie beispielsweise niedere Alkanole, erniedrigen den Flammpunkt der Konzentrate.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Substanzen zur Verbesserung des Fließverhaltens von wäßrigen technischen Aniontensid-Konzentraten, insbesondere von α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentraten bereitzustellen, so daß diese Konzentrate auch in höheren Konzentrationen als bisher verarbeitbar sind oder daß bei gleicher, noch für eine Verarbeitung geeigneten Viskosität, Konzentrate mit höherem Feststoffgehalt eingesetzt werden können. Auf der anderen Seite sollte auch erreicht werden, daß hochkonzentrierte Aniontensid-Konzentrate, insbesondere α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentrate beim Verdünnen mit Wasser keinen Anstieg ihrer Viskosität durchlaufen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in der Verwendung von Alkalimetallalkansulfonaten mit einer mittleren Kohlenstoffzahl von 11 bis 21 als Viskositätsregler für wäßrige hochkonzentrierte technische Aniontensid-Konzentrate, insbesondere für α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentrate, die wenigstens 30 Gew.-% α -Sulfofettsäureestersalz enthalten. Dabei setzt man die Viskositätsregler in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Tensidgehalt, ein, so daß die Konzentrate bei 40°C eine Viskosität von höchstens 10 000 mPas aufweisen.

Bei den erfindungsgemäß als Viskositätsregler eingesetzten Alkalimetallalkansulfonaten handelt es sich um bekannte, in Wasser leicht lösliche Stoffe, die wegen ihres guten Netz-, Schaum- und Waschvermögens seit langem als Wasserhärte-unempfindliche Waschrohstoffe Verwendung finden. Diese Substanzen werden in der Regel durch Sulfochlorierung von n-Paraffinen entsprechender Kohlenstoffzahl und nachfolgende Verseifung der entstandenen Alkansulfochloride mit Alkalimetallhydroxiden hergestellt. Im Rahmen der Erfindung sind insbesondere die Natriumalkansulfonate von Interesse.

Die genannten Alkansulfonate bestehen überwiegend aus Salzen von Alkanmonosulfonsäuren, daneben sind Anteile (etwa 15 bis 50 Gew.-% der Waschaktivsubstanz) an Di- und Polysulfonaten vorhanden. Der Monosulfonatanteil besteht seinerseits hauptsächlich aus sekundären Alkansulfonaten, deren Sulfonatgruppen in willkürlicher Verteilung an die einzelnen Kohlenstoffatome der Alkankette gebunden sind. Die derzeit handelsüblichen Alkansulfonate werden aus relativ engen n-Paraffinschnitten gewonnen, beispielsweise aus Fraktionen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 13, 15 und 20 bis 21 Kohlenstoffatomen. Die zur Verwendung kommenden Alkansulfonate sind nach Verfahren hergestellt, die eine Chlorierung der Kohlenstoffkette weitgehend ausschließt. Entsprechende Handelsprodukte stehen in Form von konzentrierten Lösungen, Pasten und festen Produkten für die erfindungsgemäße Verwendung zur Verfügung. Die genannten Produkte können einzeln oder auch im Gemisch als Viskositätsregler eingesetzt werden. Kombinationen von

Alkansulfonaten mit mittleren Kettenlängen von 13, 15
und 20 bis 21 Kohlenstoffatomen kann besondere Bedeutung
5 zukommen.

Die Viskositätsregulierung ist bei Konzentraten von
 α -Sulfofettsäureestersalzen ein besonderes Problem, da
bereits Konzentrate mit mehr als etwa 30 Gew.-%
10 Tensidgehalt nicht mehr gut verarbeitbar sind. Würde das
Viskositätsproblem nicht bestehen, wäre es technisch
möglich, Tensidkonzentrate mit bis zu ca. 80 Gew.-%
Tensidgehalt herzustellen. Die Viskositätsverminderung
von α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentraten ist daher
15 ein besonderes Ziel der vorliegenden Erfindung.

Die α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentrate, deren Vis-
kosität durch die erfindungsgemäße Verwendung von Alkan-
sulfonaten vermindert werden kann, leiten sich von Fett-
20 säuren mit 10 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlen-
stoffatomen 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 Fettsäuren und anschließende
25 Veresterung der Carboxylgruppe mit Alkohol oder durch
Sulfonierung eines entsprechenden Fettsäureesters. Nach
beiden Verfahren entstehen Ester von Sulfofettsäuren,
die die Sulfofettsäuregruppe in α -Stellung enthalten.
Die α -Sulfofettsäureestersalze liegen vorzugsweise als
30 Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, insbesondere als
Natriumsalze vor. Die Salze werden durch Neutralisation
der sauren Ester mit den entsprechenden Basen herge-
stellt.

Besonders geeignete α -Sulfofettsäureestersalze leiten sich vom Ethyl- und insbesondere vom Methylester der hydrierten Talgfettsäure ab, wobei die Säurekomponente der Fettsäureester im wesentlichen aus gesättigten C_{16} - und C_{18} -Fettsäuren besteht.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Alkansulfonaten wird eine wesentliche Verbesserung des Fließverhaltens von wäßrigen Aniontensid-Konzentraten, insbesondere von α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentraten, über den ganzen, für die Verarbeitung solcher Konzentrate in Betracht kommenden Temperaturbereich erzielt. Der Zusatz der vorstehend definierten Alkansulfonate bewirkt einerseits, daß die Viskosität der Tensidkonzentrate stark herabgesetzt wird. Darüberhinaus wird das insbesondere bei langkettigen α -Sulfofettsäureestersalzen in Abwesenheit von Viskositätsreglern zu beobachtende "Aushärten" der frisch hergestellten Konzentrate zu festen, technisch kaum noch handhabbaren Massen beim Abkühlen auf und Stehenlassen bei Normaltemperatur vollkommen vermieden. In den mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Alkansulfonaten versetzten Tensid-Konzentraten wird die für das Festwerden der Gemische verantwortliche Gerüstbildung verhindert; diese Tensid-Konzentrate stellen auch bei Normaltemperatur fließ- und pumpfähige Pasten dar.

30

35

Beispiele

5

Beispiele 1 bis 4

- Verschiedene Proben eines im großtechnischen Maßstab
- 10 hergestelltten Konzentrats des Natriumsalzes eines α -
Sulfo-C₁₆/C₁₈-fettsäuremethylesters (mit ca. 60 Gew.-%
Palmitinsäure und 40 Gew.-% Stearinsäure in dem als
Ausgangsmaterial verwendeten Fettsäuremethylester) mit
ca. 33 Gew.-% Waschaktivsubstanz wurden unterschiedliche
- 15 Anteile
- eines Natriumalkansulfonats der durchschnittlichen
Kettenlänge C₁₅, mit einem mittleren Molekularge-
wicht von ca. 330, in Form einer 68 gewichtspro-
zentigen wäßrigen Lösung, in der der Di- und Poly-
20 sulfonatanteil ca. 15 Gewichtsprozent der Wasch-
aktivsubstanz ausmachte (Sulfonat A) und
 - eines Natriumalkansulfonats der durchschnittlichen
Kettenlänge C₂₀₋₂₁, mit einem mittleren Molekular-
gewicht von ca. 400, in Form einer 65 gewichtspro-
25 zentigen wäßrigen Lösung, in der der Di- und Poly-
sulfonatanteil ca. 42 bis 50 Gewichtsprozent der
Waschaktivsubstanz ausmachte (Sulfonat B)
- 30 zugesetzt und die Viskosität der Proben bei 40°C mit
Hilfe eines Viskosimeters nach Höppler bestimmt. Die
dabei gefundenen Meßergebnisse sind in der nachstehenden
Tabelle wiedergegeben.

35

TABELLE I

5

Viskositätsverminderung von Natrium- α -sulfo-C₁₆/C₁₈-
fettsäureester-Konzentrat (ca. 33 Gew.-% WAS) bei 40°C

10	Beispiel	Zusatz GT/100GT Tensidlösung		Viskosität mPas
		Sulfonat A	Sulfonat B	
15	1	0	0	159 840
	2	0,7	1,3	1 074
	3	1,4	2,0	2 202
	4	1,8	1,6	130

20 Bei höher konzentrierten Tensidlösungen kann der Zusatz
an Viskositätsregler erhöht werden, um die gewünschte
Viskositätsverminderung zu erreichen. Im übrigen nimmt
die mit einer bestimmten Viskositätsreglermenge erzielte
Verminderung mit steigender Temperatur zu. Eine Erhöhung
25 der Arbeitstemperatur ist aber - schon aus Gründen des
höheren Energieaufwandes - im allgemeinen nicht
angebracht.

30 Beispiele 5 bis 8

Verschiedenen Proben eines im großtechnischen Maßstab
hergestellten Konzentrats des Natriumsalzes eines

35

α -Sulfo-C₁₆/C₁₈-fettsäuremethylesters (mit ca. 50 Gew.-% Palmitinsäure und ca. 50 Gew.-% Stearinsäure in dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Fettsäuremethylester) mit ca. 31 Gew.-% Waschaktivsubstanz wurden unterschiedliche Mengen der in den Beispielen 1 bis 4 als Sulfonat A und Sulfonat B beschriebenen Natriumalkansulfonate zugesetzt und die Viskosität der Proben bei 40°C mittels eines Höppler-Viskosimeters bestimmt. Die dabei gefundenen Meßergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle II wiedergegeben.

15

TABELLE II

Viskositätsverminderung von Natrium- α -sulfo-C₁₆/C₁₈-fettsäureester-Konzentrat (ca. 31 Gew.-% WAS) bei 40°C

Beispiel	Zusatz GT/100GT Tensidlösung		Viskosität mPas
	Sulfonat A	Sulfonat B	
5	0	0	320 000
6	1,4	1,3	3 503
7	1,4	1,6	1 118
8	1,8	1,6	664

Die Probe aus Beispiel 6 wurde 7 Tage lang bei Raumtemperatur gelagert. Danach wurde bei 23°C eine Viskosität von 3 220 mPas gemessen.

35

Beispiele 9 bis 12

5 Verschiedenen Proben eines im großtechnischen Maßstab
hergestellten Konzentrats des Natriumsalzes eines α -
Sulfo-C₁₆/C₁₈-fettsäuremethylesters (mit ca. 30 Gew.-%
Palmitinsäure und ca. 70 Gew.-% Stearinsäure in dem als
Ausgangsmaterial eingesetzten Fettsäuremethylester) mit
10 ca. 29 Gew.-% Waschaktivsubstanz wurden mit unterschied-
lichen Mengen der in den Beispielen 1 bis 4 als Sulfonat
A und Sulfonat B beschriebenen Natriumalkansulfonate zu-
gesetzt und die Viskosität der Proben bei 40°C mittels
eines Höppler-Viskosimeters bestimmt. Die dabei gefunde-
15 nen Meßergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III
wiedergegeben.

20

TABELLE III

Viskositätsverminderung von Natrium- α -sulfo-C₁₆/C₁₈-
fettsäureester-Konzentrat (ca. 29 Gew.-% WAS) bei 40°C

25 Beispiel	Zusatz GT/100GT Tensidlösung		Viskosität mPas
	Sulfonat A	Sulfonat B	
9	0	0	270 520
10	1,4	2,0	4 662
30 11	1,8	2,6	638
12	2,5	2,9	311

35

Beispiele 13 bis 20

5

Verschiedenen Proben eines im großtechnischen Maßstab hergestellten Konzentrats des Natriumsalzes eines α -Sulfo-C₁₆/C₁₈-fettsäuremethylesters (mit ca. 30 Gewichtsprozent Palmitinsäure und 70 Gewichtsprozent

10 Stearinsäure in dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Fettsäuremethylester) mit ca. 33 Gewichtsprozent Waschaktivsubstanz wurden unterschiedliche Mengen der in den Beispielen 1 bis 4 als Sulfonat A und Sulfonat B beschriebenen Natriumalkansulfonate sowie

15

- eines Natriumalkansulfonats der durchschnittlichen Kettenlänge C₁₃, mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 350, in Form einer 68 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung, in der der Di- und Polysulfonatanteil ca. 15 Gewichtsprozent der

20 Waschaktivsubstanz ausmachte (Sulfonat C)

25 zugesetzt und die Viskosität der Proben bei 40 °C mittels eines Höppler-Viskosimeters bestimmt. Die dabei gefundenen Meßergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle IV wiedergegeben.

30

35

TABELLE IV

5

Viskositätsverminderung von Natrium- α -sulfo-C₁₆/C₁₈-
fettsäureester-Konzentrat (ca. 33 Gew.-% WAS) bei 40°C

10	Beispiel	Zusatz GT/100GT Tensidlösung			Viskosität mPas
		Sulfonat A	Sulfonat B	Sulfonat C	
	13	0	0	0	200 000
	14	2	-	2	8 508
15	15	1,5	1,5	-	8 018
	16	-	2	2	1 494
	17	1	1	1	5 460
	18	1,3	1,3	1,3	3 601
	19	1	3	1	301
20	20	1,5	2	1,5	1 150

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

1. Verwendung von Alkalimetallalkansulfonaten mit einer mittleren Kohlenstoffzahl von 11 bis 21 als Viskositätsregler für wäßrige hochkonzentrierte technische Aniontensid-Konzentrate, insbesondere für α -Sulfofettsäureestersalz-Konzentrate, die wenigstens 30 Gew.-% α -Sulfofettsäureestersalz enthalten, wobei man die Viskositätsregler in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Tensidgehalt einsetzt, so daß die Konzentrate bei 40°C eine Viskosität von höchstens 10 000 mPas aufweisen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumalkansulfonate als Viskositätsregler eingesetzt werden.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskositätsregler in Konzentraten von α -Sulfotalgfettsäureethylestersalzen und insbesondere von α -Sulfotalgfettsäuremethylestersalzen eingesetzt werden, die als Alkalimetall- oder Ammoniumsalze vorliegen.

30

35

...