



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 485 500 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.09.94**

Int. Cl.⁵: **C11D 1/37**

Anmeldenummer: **90912661.7**

Anmeldetag: **31.07.90**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP90/01249

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/02045 (21.02.91 91/05)

WÄSSRIGE ANIONTENSIDKONZENTRATE MIT ÖLSÄURESULFONATEN ALS VISKOSITÄTSREGLER.

Priorität: **09.08.89 DE 3926345**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 186 896

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **BEHLER, Ansgar**
Siegfriedstrasse 80
D-4250 Bottrop (DE)

Erfinder: **GIESEN, Brigitte**

Böcklinstrasse 2

D-4000 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **ANZINGER, Hermann**

Emil-Barth-Strasse 1

D-4000 Düsseldorf (DE)

Erfinder: **LINDE, Karl-Heinz**

Erlenweg 8

D-4018 Langenfeld (DE)

EP 0 485 500 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

Die Erfindung betrifft wäßrige Aniontensidkonzentrate, enthaltend

- a) mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf wäßriges Konzentrat, Aniontenside aus der von wasserlöslichen Salzen von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykoethersulfaten, Alkylarylpolypolyglykoethersulfaten, Alkylpolyglykoethersulfosuccinaten, Alkylarylpolypolyglykoether-sulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe und
b) Ölsäuresulfonate.

Die Herstellung und Verarbeitung von wäßrigen Zubereitungen von Aniontensiden ist wegen der Abhängigkeit der Viskosität dieser Zubereitungen von der Aniontensidkonzentration mit verschiedenen Problemen verbunden.

Der Tensidgehalt technischer, wäßriger Aniontensidkonzentrate liegt z.B. im Fall der Alkylarylsulfonate und Alkylsulfate üblicherweise bei 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats. Pasten mit höherem Tensidgehalt lassen sich nur noch unter großen Schwierigkeiten oder überhaupt nicht mehr verarbeiten, da sie bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen nicht mehr fließfähig bzw. pumpbar sind. Eine Besonderheit im rheologischen Verhalten dieser Aniontensidkonzentrate besteht darin, daß sie auf die Zugabe von Wasser nicht mit einer Viskositätsverminderung, sondern zunächst unter Verdickung zu einem gelartigen Zustand reagieren. Daraus ergeben sich für die Weiterverarbeitung verschiedene Probleme, und zwar 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 verschiedene Zusätze zur Erniedrigung der Viskosität von hochkonzentrierten Aniontensidkonzentraten beschrieben worden. So betrifft z.B. die DE-A 2 251 405 Salze bestimmter Carbonsäuren, insbesondere von Hydroxycarbonsäuren, als Viskositätsregler für anionische Tensidkonzentrate. Andere bekannte Viskositätsregler sind sulfonierte aromatische Verbindungen (DE-A 2 305 554), Sulfate oder Sulfonate von aliphatischen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (DE-A 2 326 006), Cumolsulfonat oder saure Phosphorsäureester (DE-B 16 17 160), mehrwertige Alkohole, Carbonsäuren oder Ester derselben (EP-A 00 08 060), Mono- und/oder Disulfate von Polyalkylenetherglykolen (EP-B 00 24 711), alkoxylierte Alkohole (DE-A 37 18 896) und Alkalimetallalkansulfonate mit endständigen Sulfonatgruppen (DE-A 34 47 859). Auch der Zusatz von niederen Alkoholen als Viskositätsregler ist aus einem Teil der vorgenannten Veröffentlichungen bekannt.

Von den vorgenannten Zusätzen wirken manche Jedoch nicht bei allen Tensidkonzentraten. Andere wiederum müssen in hohen Konzentrationen eingesetzt werden. Einige der Viskositätsregler, insbesondere niedere Alkanole, erniedrigen den Flammpunkt der Konzentrate.

Somit ist die Erfindung auf wäßrige Aniontensidkonzentrate gerichtet, die trotz eines hohen Aniontensidgehaltes durch spezielle Viskositätsregler fließfähig bzw. verarbeitbar sind bzw. bei noch für die Verarbeitung geeigneten Viskositäten höhere Feststoffgehalte aufweisen; die wäßrigen Aniontensidkonzentrate der Erfindung sind weiterhin mit Wasser verdünnbar, ohne daß dabei ein wesentlicher Anstieg ihrer Viskosität zu beobachten ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch wäßrige Aniontensidkonzentrate gelöst, die

- a) mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf wäßriges Konzentrat, Aniontenside aus der von wasserlöslichen Salzen von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykoethersulfaten, Alkylarylpolypolyglykoethersulfaten, Alkylpolyglykoethersulfosuccinaten, Alkylarylpolypolyglykoether-sulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe und
b) Ölsäuresulfonate

enthalten.

Die in den wäßrigen Aniontensidkonzentraten der Erfindung enthaltenen Aniontenside sind bekannte Verbindungen, die z.B. in J. Falbe (Hrsg.), Surfactants in Consumer Products, S. 54 bis S. 132, Springer Verlag Berlin (1967), beschrieben sind. Im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugte Aniontenside sind lineare Alkylbenzolsulfonate, insbesondere solche mit einer C₁₂-Alkylgruppe, sowie Alkylsulfate mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen in den (linearen) Alkylketten, wie sie z.B. aus Laurylalkohol oder Stearylalkohol bzw. technischen Gemischen derselben wie Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, zugänglich sind.

Die in den wäßrigen Aniontensidkonzentraten der Erfindung als Viskositätsregler enthaltenen Ölsäuresulfonate sind Verbindungen, die aus der GB-C 1 278 421 bekannt sind. Sie können erhalten werden, indem man Ölsäure bzw. technische Gemische derselben, wie sie aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere Rindertalg, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl und dergleichen zugänglich sind, mit gasförmigem Schwefeltrioxid sulfoniert und die Sulfonierungsprodukte mit wäßrigen Basen neutralisiert und hydrolysiert. Die dabei erhaltenen Ölsäuresulfonate können in Abhängigkeit von ihrer Herkunft mehr oder weniger große Anteile an gesättigten Fettsäuren sowie Sulfonierungsprodukte anderer ungesättigter

Fettsäuren derselben enthalten, die die Wirkung der Ölsäuresulfonate als Viskositätsregler nicht stören.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die wäßrigen Aniontenside lineare Alkylbenzolsulfonate oder Alkylsulfate und Ölsäuresulfonate in Gewichtsverhältnissen zueinander von 90 : 10 bis 50 : 50.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der obengenannten Ölsäuresulfonate als Viskositätsregler für wäßrige Aniontensidkonzentrate, die mindestens 30 Gew.-% Aniontenside aus der von wasserlöslichen Salzen von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykoethersulfaten, Alkylarylpolyglykoethersulfaten, Alkylpolyglykoether-sulfosuccinaten, Alkylarylpolyglykoether-sulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe enthalten. Bevorzugt ist dabei die Verwendung der genannten Ölsäuresulfonate in Aniontensidkonzentraten, die lineare Alkylbenzolsulfonate oder Alkylsulfate und die Ölsäuresulfonate in Gewichtsverhältnissen von 90 : 10 bis 50 : 50 enthalten.

Die wäßrigen Aniontensidkonzentrate der Erfindung können gemäß einer ersten Verfahrensvariante hergestellt werden, indem man Aniontenside aus der von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykoethersulfaten, Alkylarylpolyglykoethersulfaten, Alkylpolyglykoether-sulfosuccinaten, Alkylarylpolyglykoethersulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe mit der gewünschten Menge an Ölsäuresulfonaten, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und/oder Erwärmen, mischt. Gemäß einer zweiten Verfahrensvariante können die wäßrigen Aniontensidkonzentrate der Erfindung hergestellt werden, indem man die Säureform der oben genannten Aniontenside mit der gewünschten Menge an Ölsäuresulfonaten mischt und das Gemisch mit konzentrierten wäßrigen Basen, insbesondere konzentrierter wäßriger Natronlauge, neutralisiert. Diese Verfahrensvariante ist besonders geeignet, wenn die Aniontenside Alkylarylsulfonate sind. Bei den übrigen Aniontensiden, z.B. Alkylsulfaten, ist zu beachten, daß diese in ihrer Säureform instabil sein können, so daß ihre Neutralisation in Gegenwart der Ölsäuresulfonate unmittelbar im Anschluß an ihre Herstellung erfolgen sollte.

Die wäßrigen Aniontensidkonzentrate der Erfindung weisen trotz ihres Gehaltes an Ölsäuresulfonaten, der, bezogen auf die Aniontenside, bis zu 50 Gew.-% betragen kann, im Vergleich zu Aniontensidkonzentraten ohne Zusatz an Ölsäuresulfonaten praktisch die gleiche oberflächenaktive Wirkung auf.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1.

30

Herstellung eines Gemisches aus linearem C₁₂-Alkylbenzolsulfonat-natriumsalz und Ölsäuresulfonat-natriumsalz.

Als lineare C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure wurde eine handelsübliche Qualität mit einer Säurezahl von 180 und einem Gehalt an sulfurierten Anteilen von 97,5 Gew.-% verwendet.

Das eingesetzte Ölsäuresulfonat-natriumsalz war durch Sulfonierung einer technischen Ölsäure aus Rindertalg (Zusammensetzung: 70,7 Gew.-% Ölsäure, 11,8 Gew.-% Linolsäure, Rest: andere C₁₂- bis C₂₀-Fettsäuren; Säurezahl 200,4, Jodzahl 93,8) mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation und Hydrolyse erhalten worden. Die Sulfonierung wurde in einem Fallfilmreaktor aus Glas vorgenommen, der im wesentlichen aus einem von einem Heiz- und Kühlmantel umgebenen Rohr mit einer Länge von 1100 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm bestand. Der Reaktor war am Kopf mit einer Aufgabevorrichtung für die Ölsäure und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Gasförmiges Schwefeltrioxid, erzeugt durch Erhitzen von Oleum, wurde mit Stickstoff auf eine Konzentration von 5 Vol.-% Schwefeltrioxid verdünnt und in der Sulfonierung eingesetzt. Die Ölsäure wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 550 g/h aufgegeben. Die Zufuhr des Schwefeltrioxid/Stickstoff-Gemisches wurde so eingestellt, daß das Molverhältnis von in der technischen Ölsäure vorhandenen, olefinischen Doppelbindungen (errechnet aus der Jodzahl) zu Schwefeltrioxid 1 : 0,9 betrug. Mit Hilfe eines Wasserkreislaufs durch den Reaktormantel wurde die Reaktionstemperatur der Sulfonierung bei 50 °C gehalten. Nach dem Verlassen des Reaktors wurde das Reaktionsgemisch in einem Becherglas, das 25 Gew.-%-ige Natronlauge enthielt, aufgefangen und anschließend bei einem pH-Wert von 8 bis 9 zwei Stunden auf 90 °C erhitzt. Das gewünschte Produkt wurde in einer Konzentration von 59,5 Gew.-% in Wasser erhalten.

55 g der oben genannten C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure und 30,9 g des oben genannten Ölsäuresulfonat-natriumsalzes (in Form der oben beschriebenen wäßrigen Lösung) wurden mit 14,1 g Natronlauge (als 50 Gew.-%-ige wäßrige Lösung) neutralisiert. Es wurde ein Tensidgemisch erhalten, das 74,5 Gew.-% Tenside (Natriumsalze der C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure und des Ölsäuresulfonats) enthielt.

Unter Zusatz von Wasser zu dem vorgenannten Tensidgemisch wurden anschließend die in Tabelle 1 angegebenen Tensidkonzentrationen eingestellt; die Viskosität der dabei erhaltenen Gemische wurde mit einem Brookfield-Viskosimeter bestimmt (Brookfield-Heliphat RVF, 4U/min, 22 °C, Spindel: T-E bzw. T-B).

Die Tabelle 1 enthält weiterhin zu Vergleichszwecken die Viskosität von C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure-natriumsalz ohne Ölsäuresulfonat-Zusatz bei Tensidkonzentrationen von 75 bzw. 55 %.

Es zeigt sich, daß die wäßrigen Anionensidkonzentrate der Erfindung bei vergleichbaren Tensidkonzentrationen eine deutlich verringerte Viskosität aufweisen.

Tabelle 1

Viskositäten hergestellter wäßriger Anionensidkonzentrate		
Versuch Nr.	Tensidkonzentration (%)	Viskosität (mPas)
1	74,5	187500
2	70,0	30500
3	65,0	13000
4	60,0	5100
LAS ¹⁾	75,0	972000
LAS ¹⁾	55,0	57500

¹⁾ lineares C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäure-natriumsalz

Beispiel 2.

Herstellung eines Gemisches aus Talgfettalkoholsulfat und Ölsäuresulfonat-natriumsalz.

Es wurde ein handelsübliches Talgfettalkoholsulfat (Kettenverteilung: 59 - 66 C₁₈, 27 - 35 C₁₆, Rest: C₁₂ - C₂₂) verwendet, das in Form einer wasserhaltigen Paste mit einem Gehalt von 55 Gew.-% an waschaktiven Substanzen vorlag. Das Handelsprodukt wurde getrocknet und lag dann als wasserfreie, pulverförmige Masse mit einem Gehalt von 100 Gew.-% an oberflächenaktiver Substanz (OAS) vor. Das getrocknete Talgfettalkoholsulfat, im folgenden mit TAS bezeichnet, wurde mit einer wäßrigen, 52,8 gew.-%-igen Lösung eines Ölsäuresulfonat-natriumsalzes, erhalten in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise aus einer technischen Ölsäure der dort beschriebenen Zusammensetzung, im folgenden mit OS bezeichnet, vermischt; die gewünschte Tensidkonzentration (OAS) wurde durch Zugabe von Wasser eingestellt.

In der Tabelle 2 sind die zugesetzten Mengen an TAS, an der OS-Lösung und der entsprechenden, auf 100 Gew.-% umgerechneten OS-Menge und an Wasser zusammengefaßt, weiterhin das erhaltene Gewichtsverhältnis von TAS zu OS und der Gesamtgehalt der erhaltenen Lösung an Tensiden (OAS) sowie die nach Höppler am Kugelfallviskosimeter gemessenen Viskositäten in mPas bei 60 °C und 80 °C. Die Tabelle 2 enthält auch die Meßergebnisse, die zum Vergleich mit einer lediglich TAS enthaltenden Lösung erhalten wurden.

Es zeigt sich, daß der erfindungsgemäße Zusatz von OS eine deutliche Verringerung der Viskosität der Tensidlösungen bewirkt.

Tabelle 2

Ansatz Nr.	TAS (g)	OS-Lösung (g)	OS (g)	TAS:OS (Gewichts- verhältnis)	H ₂ O (g)	Gesamt- OAS (Gew.-%)	Viskosität ¹⁾	
							60 °C	80 °C
1	27,5	52,1	27,5	50 : 50	20,4	55	3630	1585
2	33,0	41,7	33,0	60 : 40	25,3	55	12730	5730
Vergleich	55,0	-	-	100 : 0	45,0	55	34620	6639

1) [mPas], nach Höppler (Kugelfallviskosimeter)

Patentansprüche

1. Wäßrige Aniontensidkonzentrate, enthaltend

a) mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf wäßriges Konzentrat, Aniontenside aus der von wasserlöslichen Salzen von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykolethersulfaten, Alkylarylpolyglykolethersulfaten, Alkylpolyglykolethersulfosuccinaten, Alkylarylpolyglykolethersulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe und

b) Ölsäuresulfonate.

2. Wäßrige Aniontensidkonzentrate nach Anspruch 1, enthaltend ein Gemisch von linearen Alkylbenzolsulfonaten und Ölsäuresulfonaten in Gewichtsverhältnissen zueinander von 90 : 10 bis 50 : 50.

3. Wäßrige Tensidkonzentrate nach Anspruch 1, enthaltend ein Gemisch von Alkylsulfaten und Ölsäuresulfonaten im Gewichtsverhältnis zueinander von 90 : 10 bis 50 : 50.

4. Verwendung von Ölsäuresulfonaten als Viskositätsregler für wäßrige Aniontensidkonzentrate, die mindestens 30 Gew.-% Aniontenside aus der von wasserlöslichen Salzen von Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyglykolethersulfaten, Alkylarylpolyglykolethersulfaten, Alkylpolyglykolethersulfosuccinaten, Alkylarylpolyglykolether-sulfosuccinaten, Alkylsulfaten und Alkylsulfosuccinaten gebildeten Gruppe enthalten.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontensidkonzentrate lineare Alkylbenzolsulfonate und Ölsäuresulfonate in Gewichtsverhältnissen zueinander von 90 : 10 bis 50 : 50 enthalten.

6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontensidkonzentrate ein Gemisch von Alkylsulfaten und Ölsäuresulfonaten im Gewichtsverhältnis zueinander von 90 : 10 bis 50 : 50 enthalten.

Claims

1. Aqueous anionic surfactant concentrates containing

a) at least 30% by weight, based on aqueous concentrate, of anionic surfactants from the group consisting of the water-soluble salts of alkylaryl sulfonates, alkyl polyglycol ether sulfates, alkylaryl polyglycol ether sulfates, alkyl polyglycol ether sulfosuccinates, alkylaryl polyglycol ether sulfosuccinates, alkyl sulfates and alkyl sulfosuccinates and

b) oleic acid sulfonates.

2. Aqueous anionic surfactant concentrates as claimed in claim 1 containing a mixture of linear alkyl benzenesulfonates and oleic acid sulfonates in ratios by weight to one another of 90:10 to 50:50.

3. Aqueous surfactant concentrates as claimed in claim 1 containing a mixture of alkyl sulfates and oleic acid sulfonates in a ratio by weight to one another of 90:10 to 50:50.

4. The use of oleic acid sulfonates as viscosity regulators for aqueous anionic surfactant concentrates containing at least 30% by weight anionic surfactants from the group consisting of water-soluble salts of alkylaryl sulfonates, alkyl polyglycol ether sulfates, alkylaryl polyglycol ether sulfates, alkyl polyglycol ether sulfosuccinates, alkylaryl polyglycol ether sulfosuccinates, alkyl sulfates and alkyl sulfosuccinates.

5. The use claimed in claim 4, characterized in that the anionic surfactant concentrates contain linear alkyl benzenesulfonates and oleic acid sulfonates in ratios by weight to one another of 90:10 to 50:50.

6. The use claimed in claim 4, characterized in that the anionic surfactant concentrates contain a mixture of alkyl sulfates and oleic acid sulfonates in a ratio by weight to one another of 90:10 to 50:50.

Revendications

1. Concentrés de tensioactifs anioniques aqueux, renfermant

a) au moins 30 % en poids, par rapport au concentré aqueux, de tensioactifs anioniques faisant partie du groupe formé par les sels solubles dans l'eau d'alkylarylsulfonates, alkylpolyglycoléthersulfates, alkylarylpolyglycoléthersulfates, alkylpolyglycoléthersulfosuccinates, alkylarylpolyglycoléther-sulfosuccinates, alkylsulfates et alkylsulfosuccinates et

b) des sulfonates d'acide oléique

2. Concentrés de tensioactifs anioniques aqueux selon la revendication 1, renfermant un mélange d'alkylbenzènesulfonates linéaires et de sulfonates d'acide oléique, en rapports pondéraux mutuels de 90:10 à 50:50.
3. Concentrés de tensioactifs anioniques aqueux selon la revendication 1, renfermant un mélange d'alkylsulfates et de sulfonates d'acide oléique en rapport pondéral mutuel de 90:10 à 50:50.
4. Utilisation de sulfonates d'acide oléique comme régulateurs de viscosité pour les concentrés de tensioactifs anioniques aqueux, qui renferment au moins 30 % en poids de tensioactifs anioniques faisant partie du groupe formé par les sels solubles dans l'eau d'alkylarylsulfonates, alkylpolyglycoléthersulfates, alkylarylpolyglycoléthersulfates, alkylpolyglycoléthersulfosuccinates, alkylarylpolyglycoléthersulfosuccinates, alkylsulfates et alkylsulfo-succinates.
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que les concentrés de tensioactifs anioniques renferment des alkylbenzènesulfonates linéaires et des sulfonates d'acide oléique en rapports pondéraux mutuels de 90:10 à 50:50.
6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que les concentrés de tensioactifs anioniques renferment un mélange d'alkylsulfates et de sulfonates d'acide oléique en rapport pondéral mutuel de 90:10 à 50:50.