

St./m
R 536



St. 50 Ha
SV R

Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln

250

Man hat bereits vorgeschlagen, Waschmittel durch Sulfonierung von Aldehyden und Aldehydgemischen herzustellen. Die Eigenschaften der dabei erzielten Produkte haben jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigt.

Es wurde nun gefunden, dass man neutralisierendes und erheblich besser wirkendes Wasch- bzw. Netzmittel erhält, wenn die Aldehyde nicht unmittelbar, sondern erst nach einer kondensierenden Behandlung sulfoniert werden. Die milde Kondensation der zur Anwendung kommenden Aldehyde, bei der zwei oder mehrere Aldehydmoleküle zusammentreten, erfolgt durch starke, an sich bekannte Kondensationsmittel, insbesondere mit Hilfe von starken Alkalien (z.B. Kalilauge).

Diese Kondensation verläuft bereits unter dem Einfluss des Kondensationsmittels, wie u.B. mittels starker Kalilauge unter gleichzeitiger Wasserspaltung zu verlaufen. Man kann die aldehydischen Kondensationsprodukte aber auch unmittelbar vor der Sulfonierung einer vollständigen oder teilweisen Wasserspaltung oder Hydrierung unterziehen. Auf diese Weise ergeben sich Ausgangsstoffe, die in wechselnder Menge gewöhnliche Aldehyde, deren Kondensationsprodukte sowie die aus letzteren durch Wasserspaltung oder Hydrierung entstehenden Verbindungen enthalten. Alle diese Stoffkombinationen sind der Sulfonierung zugänglich und liefern dabei wertvolle Wasch- oder Netzmittel.

Als primäres Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren können olefinische Kohlenwasserstoffe verschiedener Herkunft verwendet werden, die man mit Hilfe einer Wassergasaltgerung zu Aldehyden umsetzt. Die erforderlichen Olefine lassen sich z.B. durch Spaltung von Erölen bzw. Erdölderivaten oder aus Produkten der Kohlenoxydhydrierung gewinnen.

Man kann bei der erfindungsgemässen Herstellung der neuen Waschmittel sowohl von Einzelaldehyden als auch von Ge-

nischen verschieden grossen Aldehydmoleküle ausgehen. Die letzteren können sowohl als Auschnitt einer lückenlosen Reihe (z.B. C_6 , C_7 , C_8 , und C_{10} -Aldehyde) als auch in Form eines Gemisches verschiedener Aldehyde (z.B. C_4 - und C_{10} -Aldehyde) Verwendung finden. In allen Fällen liefert die Kondensation und nachfolgende Wasserabspaltung bzw. Hydrierung Ausgangsstoffe, die sich gut sulfonieren lassen. Bei der Sulfonierung entstehen Verbindungen, die infolge ihrer verzweigten Kohlenstoffkette hervorragende Wasch-, Netz- und Dispergier-Eigenschaften aufweisen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren erweitert die Rohstoff-Grundlage der Waschmittel-Herstellung in erheblicher Weise. Mit seiner Hilfe können aus Rohstoffen geringer Molekülgrösse, wie z.B. aus synthetischen Benzinkohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung, brauchbare Waschmittel gewonnen werden, zu deren Herstellung man bisher ausschliesslich höhermolekulare Fettsäuren, Fettalkohole oder Paraffine benutzte, in denen die benötigte Molekülgrösse (z.B. C_{12} bis C_{18}) bereits vorhanden war. Im Gegensatz hierzu lässt sich mit Hilfe des erfindungsgegenständlichen Verfahrens beispielsweise aus C_7 -Olefin (Hepten) durch Anlagerung von Wassergas, Kondensation, Hydrierung und nachfolgende Sulfonierung ein Sulfonat mit ausgezeichneten Wascheigenschaften herstellen.

Inhalt des nachfolgenden Ausführungsbeispiels möge das Verfahren noch genauer beschrieben werden.

Ausführungsbeispiel

Ein Kohlenoxyd und Wasserdampf im Verhältnis 1 : 2 enthaltendes Gemisch wurde mit Hilfe eines Kobalt-Thorium-Nickellegierungskontaktes in der üblichen Weise zur Umsetzung gebracht. Das hierbei entstehende Primärprodukt wurde durch fraktionierte Destillation ein zwischen $40 - 70^\circ$ siedendes Kohlenwasserstoffgemisch abgetrennt, das im wesentlichen aus Hexen und Hexan bestand. Dieses Gemisch wurde bei erhöhter Temperatur und stark erhöhtem Druck unter Verwendung eines Kobaltkatalysators mit Wassergas behandelt. Hierbei entstand eine Mischung von Hexan und Heptylaldehyd, woraus der Aldehyd durch Destillation abgetrennt wurde. Er wies eine Dichte

$D_{20/4} = 0,821$, einen Brechungsindex $n_{D/20} = 1,4136$ und einen Kochpunkt von $149 - 150^{\circ}\text{C}$ auf.

Von dem isolierten Heptylaldehyd wurden 1000 ccm mit 1000 ccm 30 %-iger Kalilauge versetzt und 2 Stunden lang ohne Kühlung lebhaft gerührt. Danach wurde mit ausreichenden Wassermengen neutral gewaschen und noch vorhandene leichtsiedende Hexan-Reste durch Vakuumdestillation entfernt. Man erhielt schliesslich 730 ccm eines viskosen Kondensationsproduktes von folgenden Eigenschaften: OH-Zahl = 129, Dichte $D_{15/4} = 0,892$, Brechungsindex $n_{D/20} = 1,4547$.

Dieses Produkt wurde bei 140°C und 150 atü mit Hilfe eines Kobaltmischkontaktes bis zur Beendigung der Gasaufnahme mit Wasserstoff behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurden die vorhandenen geringen Kobaltmengen durch verdünnte Salpetersäure entfernt. Hierbei ergab sich ein Alkoholgemisch, dessen OH-Zahl 173 betrug, während die Dichte zu $D_{20/4} = 0,873$ und der Brechungsindex zu $n_{D/20} = 1,4456$ festgestellt wurde.

Von diesem Alkoholgemisch löste man 1000 g in 1000 ccm Äthyläther und versetzte diese Mischung langsam mit 263 ccm (147 g) Chlorsulfonsäure. Das Reaktionsprodukt wurde unter Miskühlung und Zusatz von Lauge in Wasser eingeführt und neutralisiert. Durch Eindampfung erhielt man schliesslich 1700 g eines Sulfonates, das hervorragende Wascheigenschaften besass.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung wertvoller Wasch-, Fett- oder Dispergiemittel durch Sulfonierung von Aldehyden oder Aldehydgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aldehyde oder Aldehydgemische zunächst einer Kondensation mit Hilfe alkalischer oder anderer Kondensationsmittel mit gleichzeitiger oder nachfolgender, vollständiger oder teilweiser Wasserabspaltung oder Hydrierung unterwirft und die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte darauf in an sich bekannter Weise sulfoniert.

2.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Aldehyde oder Aldehydgemische, die durch Wassergaslagerung an olefinische Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere solche der Kohlenoxydhydrierung, gewonnen wurden.

RUDOLPH CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT