



AUSGEGEBEN AM  
19. OKTOBER 1931

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 535 853

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 23

*D 58028 IVa/12 0<sup>4</sup>*

*Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 1. Oktober 1931*

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges. in Berlin-Charlottenburg

Verfahren zur Gewinnung von Wasch-, Reinigungs-, Netz- und Emulgierungsmitteln

Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. März 1929 ab

Es wurde gefunden, daß man die bei der katalytischen Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs unter Druck neben oder statt Methanol erhältlichen sauerstoffhaltigen, öligen Produkte, die in der Hauptsache aus Gemischen höherer gesättigter und ungesättigter Alkohole bestehen, leicht zu Wasch-, Reinigungs-, Netz- und Emulgierungsmitteln verarbeiten kann, wenn man diese Gemische oder deren einzelne Bestandteile (Fraktionen) bzw. die nach Abtrennung einzelner Fraktionen verbleibenden Destillationsrückstände in ihre Schwefelsäureester bzw. deren Salze verwandelt. Der Sulfonierungsprozeß geschieht am einfachsten in der Weise, daß man die erwähnten Alkoholgemische bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (unterhalb 100°) mit möglichst anhydridhaltiger Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäuregemischen behandelt, die neben konzentrierter Schwefelsäure auch organische Säureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, oder Säurechloride, wie Acetylchlorid, enthalten. Die Reaktionsprodukte werden alsdann in üblicher Weise von der etwa vorhandenen überschüssigen Schwefelsäure getrennt und mit wässerigen Alkalien, Ammoniak oder organischen Basen neutralisiert. Sie besitzen eine gute Netzfähigkeit, die vielfach auch die Eigenschaften der heute üblichen Netzmittel weitgehend übertrifft, und können weiter auch auf Grund ihres durchaus seifenähnlichen Verhaltens als Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet

werden. Ihre Emulsionsfähigkeit läßt zudem die Herstellung von Bohrlöten, Webstuhlölen u. dgl. zu, d. h. von Produkten, deren Eigenschaften durch die feine Verteilung von festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen in einem wässrigen Medium bedingt werden.

Es ist zwar bekannt, daß seifenartig wirkende Produkte entstehen, die als Netzmittel, Emulgatoren, Reinigungs- oder Lösungsmittel wirken können, wenn man aliphatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur der Sulfonierung unterwirft. In ähnlicher Weise sind ferner auch Derivate dieser Kohlenwasserstoffe, insbesondere Carbonsäuren, für die gleichen Zwecke in Sulfonsäure überführt worden. Die Vorteile der Verwendung von Alkoholen, wie sie bei der katalytischen Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffes zum Teil als Nebenprodukte bei der Methanolvergasung entstehen, waren jedoch nicht bekannt, und es erschien zweifelhaft, ob diese Produkte bei der Behandlung mit Schwefelsäure beständige Verbindungen bilden würden, da die bekannten Schwefelsäureester der niederen Alkohole leicht durch Hydrolyse zersetzbar sind. Auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Wollfett, welches neben Fettsäuren und deren Ester auch höhere, größtenteils ringförmige Struktur aufweisende Alkohole enthält, war bekannt (Patent 440 146). In dieser Patentschrift ist jedoch in keiner Weise die Überführung von Wollfett, auch nicht der alkoholischen Anteile desselben, in klar wasser-

480

lösliche, völlig sulfonierte Produkte beschrieben, denn die nach dem Verfahren dieser Patentschrift erhältlichen, in Wasser emulgierbaren Fettstoffe enthalten vielmehr nur mehr oder weniger organisch gebundene Schwefelsäure, so daß eine Verwendung dieser Produkte nur da möglich ist, wo eine klare Lösung nicht erforderlich ist und Emulsionen ausreichend erscheinen. Im Gegensatz hierzu liefert das vorliegende Verfahren auch als Netzmittel verwendbare, klar lösliche Produkte.

#### Beispiel 1

Produkte der vorgenannten Art erhält man beispielsweise, wenn man 100 Teile eines zwischen 150° und 250° siedenden, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Alkoholgemisches (Acetylzahl beispielsweise 390) bei etwa 40° mit 75 Teilen Chlorsulfonsäure bis zur klaren Löslichkeit in Wasser behandelt. Nach dem Entweichen der hierbei frei werdenden Salzsäure wird mit Natronlauge neutralisiert. Das Reaktionsprodukt fällt danach in einer mehr oder weniger dunkel gefärbten Lösung an, welche als solche oder auch nach dem Eindampfen im Vakuum in Form eines hochprozentigen Konzentrates verwendet werden kann. Es besitzt in 0,5- bis 1prozentiger wässriger Lösung sehr gute Netzkraft sowie gutes Wasch- und Schaumvermögen. An Stelle der in diesem Beispiel genannten Chlorsulfonsäure kann auch jedes beliebige andere Sulfonierungsmittel zur Anwendung kommen.

#### Beispiel 2

Aus dem bei der Methanolsynthese erhältlichen Alkoholgemisch werden nach Abtren-

nung des Methanols und der nächst höheren Alkohole die zwischen 170 und 200° siedenden Anteile (Acetylzahl etwa 340) zunächst mit der halben Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann allmählich mit der vierfachen Menge 20prozentigen Oleums behandelt, wobei zwecks Vermeidung von Zersetzungerscheinungen die Temperatur derart niedrig zu halten ist, daß eben noch glatte Rührfähigkeit bestehen bleibt. Nach mehrstündigem Durchrühren kann dann die Temperatur allmählich bis auf 70 bis 80° gesteigert werden. Wenn Klarlöslichkeit in Wasser eingetreten ist, wird das Sulfonierungsgemisch in wenig Wasser abgelassen, auf üblichem Wege mit Kalk die überschüssige Schwefelsäure entfernt und danach durch Umsetzen mit Soda das Reaktionsprodukt in das Natriumsalz übergeführt, welches, wie in Beispiel 1, weiter aufgearbeitet werden kann. In gleicher Weise lassen sich auch die oberhalb 200° siedenden Destillationsrückstände in Schwefelsäureester bzw. deren Salze überführen.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Gewinnung von Wasch-, Reinigungs-, Netz- und Emulgierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische höher molekularer Alkohole, wie sie bei der katalytischen Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs unter Druck neben oder statt Methanol erhalten werden, oder deren einzelne Bestandteile oder Fraktionen oder Destillationsrückstände in an sich bekannter Weise in ihre Schwefelsäureester bzw. deren Salze überführt.