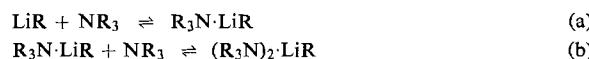


IV. Internationaler Kongreß über Detergentien

Vom 7. bis 12. September 1964 fand in Brüssel der IV. internationale Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe statt [*]. Das Programm war in drei Hauptgruppen geteilt: Chemie der grenzflächenaktiven Stoffe (Sektion A), Physik der grenzflächenaktiven Stoffe (Sektion B) und Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe (Sektion C).

Die Weltproduktion an grenzflächenaktiven Substanzen betrug 1963 nach *W. Hagge* (Leverkusen) etwa $2 \cdot 10^6$ t. Die Produktionszunahme liegt seit 1958 über dem Durchschnitt der gesamten Chemieproduktion und kommt nahe an die Wachstumsrate der Kunststoffe heran. Nimmt man für 1958 den Index 100, so ist 1963 der Index für die Weltproduktion grenzflächenaktiver Stoffe 177, für Kunststoffe etwa 200 und für den Durchschnitt der Welt-Chemie etwa 155.

G. G. Eberhardt und *W. A. Bute* (Marcus Hook, Pa., USA) berichteten über eine katalytische Telomerisierung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Telogene und Äthylen als Taxogen, wobei flüssige oder wachsartige Produkte, je nach dem Partialdruck des Äthylen, erhalten werden können. Der Katalysator für diese Reaktion ist eine lithiumorganische Verbindung, z. B. Butyllithium in Hexan, die durch ein tertiäres Amin, etwa Diazabicyclooctan („Triäthylendiamin“, „DABCO“) oder *N,N'*-Tetramethyl-äthylendiamin, chelatisiert ist. Ein derartiges System katalysiert die Propagierungs- und Transmetallierungsreaktion so, daß die Telomerisierung schon unter schonenden Bedingungen stattfinden kann. Die Aminkomponente darf keinen reaktiven (einschließlich aromatischen, allylischen und benzylischen) Wasserstoff enthalten. Man setzt deshalb tertiäre aliphatische Amine ein, wobei ein Überschuß verwendet werden muß, da es sich bei den Reaktionen (a) und (b) um Gleichgewichte handelt, die möglichst nach rechts verschoben werden sollen. Die Telomerisation selbst ist nur mit Äthylen



als Taxogen möglich, da andere Olefine wegen ihres acidischen Wasserstoffs eher als Telogene wirken. Wird Benzol als Telogen eingesetzt, so erhält man in statistischer Verteilung 1-Phenylalkane. Dagegen erfolgt die Transmetallierung beim Toluol in der Seitenkette. Auch hier tritt statistische Verteilung ein, und man erhält zu 90 % ungeradzahlige 1-Phenylalkane und zu 10 % 1-(*m*-Methylphenyl)-alkane. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 105 bis 115 °C.

Zwei Vorträge befaßten sich mit der Alkylierung von Aromaten. *H. M. Friedman* (Cranford, N.J., USA) beschreibt die Reaktion zwischen Naphthalin und Nonen (Propentriamer), eine Reaktion, welche diskontinuierlich durchgeführt wird. Der Katalysator besteht aus 50 % BF_3 in 85 % H_3PO_4 und bietet gegenüber einem herkömmlichen Friedel-Crafts-Kontakt, etwa H_2SO_4 und 96 % Al_2Cl_6 oder $\text{AlCl}_3\cdot\text{HCl}$ (vgl. den Vortrag von *R. Martinez-Gayol* (Madrid, Spanien): Herstellung von Dodecylbenzol durch Alkylierung von Benzol mit Propentetramer) hinsichtlich Ausbeute an Monoalkylat und Farbe des Endprodukts Vorteile. Zwischen 45 und 50 °C ist die Ausbeute an Monoalkylnaphthalin maximal (0,8 Mol – neben 0,03 bis 0,05 Dialkylnaphthalin und 0,15 Mol nicht umgesetztem Naphthalin). Wird die Katalysatorkonzentration von 8,1 auf 15,0 % erhöht, so wird die Ausbeute an Monoalkylat nicht wesentlich gesteigert. Das Olefin/Naphthalin-Verhältnis ist 1:1, eine bemerkenswerte Tatsache, da bei allen übrigen Alkylierungsreaktionen die aromatische Komponente im Überschuß eingesetzt werden muß.

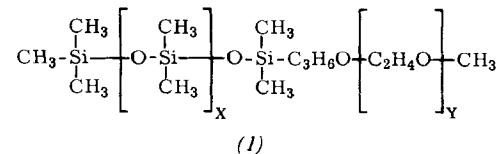
Ein wichtiges Teilgebiet war die Synthese nichtionischer Detergentien. Von *W. T. Weller* (Port Sunlight, Cheshire, Großbritannien) wurden reine Polyoxyäthylenglycole der Formel

[*] Etwa Mitte 1965 werden die Kongreßberichte in drei Bänden bei Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 150 Fifth Avenue, New York 11, N.Y. (USA), erscheinen.

$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ [$n = 1$ bis 6] durch fraktionierte Destillation eines komplexen Gemisches von Polyoxyäthylenglykolen (SHELL PEG 200) dargestellt; die Reinheit wurde gaschromatographisch kontrolliert. Das Mononatriumsalz der reinen Glykole wurde dann mit dem *p*-Toluolsulfonat eines Fettalkohols umgesetzt, und man erhält nichtionische Detergentien der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). *R. Celades* (Barcelona, Spanien) und *C. Paquot* (Bellevue, Frankreich) berichten über die Darstellung von Polyoxyäthylenglykolestern durch Alkoholyse (Umesterung zwischen Fettsäuremethylestern und den Polyoxyäthylenglykolen).

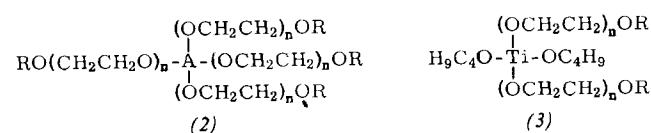
G. L. Hollis (Durham, England) sprach über einige Gesetzmäßigkeiten in Systemen mit Äthylenoxyd-Kondensationsprodukten. Es wurden geradkettige und verzweigte primäre Alkohole und verzweigte Alkylphenole oxäthiliert und ihre oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht. Die Eigenschaften ändern sich mit dem Gehalt an Äthylenoxyd, trotzdem gibt es in jeder Reihe einen Grenzwert der hydrophoben Kettenlänge, über den hinaus unabhängig vom Äthylenoxydgehalt keine weitere Verbesserung erzielt wird. Es werden Beispiele angegeben, wie in die Kette eingebautes Propylenoxyd die oberflächenaktiven Eigenschaften verbessern kann.

D. L. Bailey, *J. H. Petersen* und *W. G. Reid* (Tonawanda, N.Y., USA) berichteten über Siloxan-Oxalkylen-Copolymeren als eine ungewöhnliche Klasse nicht-ionischer Detergentien. Die Eigenschaften von Methylsiloxan-Oxalkylen-Copolymeren (1) wurden mit denen von konventionellen oberflächenaktiven organischen Stoffen verglichen. Derartige Copolymeren bedingen in wässrigen Lösungen schon bei sehr

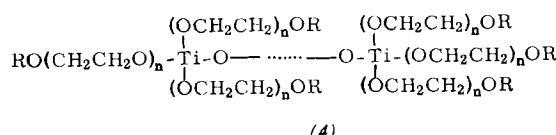


starker Verdünnung kleine Oberflächenspannungen ($\sigma \approx 20$ dyn/cm). Sie sind ausgezeichnete Netzmittel für Polyäthylen sowie andere hydrophobe Oberflächen und zeigen im Gegensatz zu den meisten organischen Produkten in nicht-wässrigen Polyol-Systemen eine Oberflächenaktivität, was ihre kommerzielle Bedeutung zur Stabilisierung von Polyurethanschäumen erklärt.

K. Meguro und *M. Ochi* (Tokio, Japan) synthetisierten organometallische oberflächenaktive Substanzen und untersuchten deren Eignung als Dispergiermittel. Es wurden oberflächenaktive Polyoxyäthylentitansäureester und -kiesel säureester der allgemeinen Formeln (2), (3) und (4) durch



$\text{A} = \text{Ti, Si}$



Reaktion von Titan-tetrabutylat oder Silicium-tetraäthylat mit höheren oxäthilierten Alkoholen dargestellt. Diese Substanzen sind sowohl in Wasser als auch in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und wirken gut dispergierend auf anorganische Pigmente.

R. Heusch (Leverkusen) befaßte sich mit der Oberflächenspannung im angrenzenden Gleichgewicht bei Alkylphenol-polyglykoläthern. Aus σ -t-Kurven wäßriger Alkylphenol-polyglykoläther-Lösungen mit verschieden langer Alkyl- und Poläther-Kette werden für eine Meßzeit von 90 Minuten σ -c-Kurven [*] abgegriffen und daraus mit Hilfe der Gibbschen Gleichung der molekulare Flächenbedarf in der Grenzfläche berechnet. Der Logarithmus der Sättigungskonzentration der σ -c-Kurven wird gegen die C-Zahl des Alkylrestes oder gegen die Mol-Zahl Äthylenoxyd aufgetragen und daraus die Energieverhältnisse in der Grenzfläche für hydrophobe und hydrophile Filme abgeschätzt. Den Grenzflächenercheinungen wird das Verhalten der Moleküle in der Lösung gegenübergestellt.

B. Mitev und *G. Khanzada* (Montreal, Canada) berichteten über Darstellung und Eigenschaften biologisch abbaubarer oberflächenaktiver Substanzen auf der Basis von Weizengluten, welche in Anwesenheit von Alkali bei hohen Temperaturen unter Druck partiell hydrolysiert werden; die anfallenden Polypeptide werden dann mit Fettsäurechloriden umgesetzt. Weitere Vorträge betrafen oberflächenaktive 2-Alkyl-2-imidazoline (*J. Törnquist*, Stenungsund, Schweden), die Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Hexadecylchloride mit Pyridin (*M. Kajl*, Warschau, Polen), die Synthese von Polyglycerinäthern von Alkylphenolen und ihre Effekte auf photographische Emulsionen (*K. Koda* und *S. Kikuchi*, Tokio, Japan) sowie die Entfernung von Elektrolyten aus einem Gemisch oberflächenaktiver Substanzen (*R. C. Mast*, Cincinnati, Ohio, USA).

Ein wichtiges Teilgebiet ist die Sulfierung von Alkylbenzolen, Fettalkoholen, Kondensationsprodukten aus Fettalkoholen und Alkylphenolen mit Äthylenoxyd usw. zu anionischen oberflächenaktiven Substanzen.

M. Brunier und *M. Carlotti* (Bonneuil/Marne, Frankreich) untersuchten den Einfluß verschiedener Sulfiermittel wie Schwefelsäure, Oleum und SO_3 und unterschiedlicher Sulfierbedingungen auf die Eigenschaften der erhaltenen Sulfone. Bei der SO_3 -Sulfierung müssen die Reaktionsbedingungen viel genauer eingehalten werden als bei allen anderen herkömmlichen Sulfierverfahren. Der Temperatureinfluß ist mit entscheidend, da bei erhöhter Temperatur ein teilweiser Abbau eintreten kann, bei zu niedriger Temperatur hingegen der nicht sulfierte Anteil steigt. Es konnte gezeigt werden, daß ein Alkylat mit gerader Seitenkette leichter sulfiert wird als ein solches mit verzweigter Kette.

Über die Fortschritte bei der Herstellung waschaktiver Substanzen durch Sulfierung mit SO_3 -Gas berichtete *W. Fricke* (Frankfurt/Main), und zwar über ein Batch- und ein kontinuierliches Stufenverfahren sowie ein kontinuierliches Kurzzeitverfahren der Chemithon Corporation. Die Vorteile dieser Sulfiermethode sind: Durch geringeren Salzgehalt bessere Löslichkeit der waschaktiven Substanz in flüssigen Waschmitteln; Fettalkohole und Fettalkohol-äthoxylate lassen sich in bis zu 99-proz. Ausbeute ohne Verfärbungen umsetzen; geringere Betriebskosten durch geringere Lager- und Rohstoffkosten trotz etwas höherer Energiekosten; Nebenprodukte wie 78-proz. Schwefelsäure sowie Salzsäure fallen nicht an; es lassen sich z. B. mit einer Chemithon-Anlage geradkettige und verzweigte Alkylbenzole, C_4 -bis C_{18} -Fettalkohole, äthoxylierte Fettalkohole und äthoxylierte Alkylphenole sulfieren. Diesen Vorteilen stehen die höheren Investitionskosten und speziell der bei der Sulfierung von Alkylbenzolen im Vergleich zur Oleum-Sulfierung höhere Free-Oil-Gehalt gegenüber.

A. Davidsohn (Haifa, Israel) sprach über praktische Aspekte bei Sulfierungen mit SO_3 -Gas. Nach Sulfierversuchen an Tetrapropylenbenzol konnten ebenfalls geradkettige oder schwach verzweigte Alkylate sulfiert werden. Gerade für derartige Produkte scheint die Sulfierung mit SO_3 -Gas größere Vorteile gegenüber konventionellen Methoden zu bieten. Man muß hier nur eine tiefere Temperatur einhalten (etwa 50 °C gegen Ende der Sulfierung). Der nicht sulfierte Anteil wird folgendermaßen bestimmt: Eine Lösung von 5 % Sulfinsäure

in 50-proz. wäßrigem Alkohol gibt mit einer Mischung von Methylalkohol und Diacetonalkohol eine Trübung, wenn der Gehalt an unsulfiertem Produkt höher als 1,5 % ist, bezogen auf 100 % waschaktive Substanz. Weiterhin können Fettalkohole oder synthetische Alkohole (Alfole) sulfiert werden. Von großer Wichtigkeit ist auch die Möglichkeit, eine Cosulfierung von Toluol und Alkylbenzolen durchzuführen, da schon 5 bis 10 % Toluolsulfonat einem Alkylbenzolsulfonat bessere Eigenschaften verleiht. Neben Toluol und höheren Alkylbenzolen konnten mit Erfolg mehrkernige Aromaten (Naphthalin) sulfiert werden. Auch Petroleumfraktionen (etwa mit den Siedegrenzen 180 bis 240 °C) können mit SO_3 -Gas sulfiert werden.

Zum Einfluß der Struktur auf die Waschwirkung und die biologische Abbaubarkeit einiger Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfonate trugen *M. Crauland*, *A. Courtier* (Anthony/Seine, Frankreich) und *J. Bolle* (Vert-le-Petit, Frankreich) vor. Die Verfasser berichten über die Synthese von:

1) n-Dodecyl-benzolsulfonat (Na-Salz); 2) einem Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz), welches auf drei Wegen synthetisiert wurde und im Gegensatz zu 1) eine verzweigte Seitenkette aufweist; 3) den Na-Salzen von 2-Pentyl-1-nonylsulfat, 9-Heptadecylsulfat, Octadecylsulfat, dem Sulfat des mit 2 Mol Äthylenoxyd oxäthylierten 2-n-Pentyl-12-nonanol, n-Heptadecanol und Octadecanol; 4) einem Sulfochlorierungsprodukt einer Gasoil-Fraktion mit durchschnittlich 12 C-Atomen, einem Sulfonat (Additionsprodukt von NaHSO_3 an 1-Dodecen und 5) Tetrapropylenbenzol als Vergleichssubstanz.

Von diesen Produkten werden Schaum und Netzvermögen, die Waschkraft und die biologische Abbaubarkeit bestimmt. Die Sulfate oxäthylierter Alkohole zeigen ein besseres Schaumvermögen als die sulfatierten Alkohole. Das Schaum- und Netzvermögen sowie die Stabilität des Schaumes nimmt zu, wenn der hydrophobe Teil des Tensids verzweigt ist. Die Waschwirkung wurde gegenüber künstlich angeschmutzter Naturseide in destilliertem Wasser bei 40 °C unter Zusatz von 1,75 g Tensid/l ermittelt. Keine der geprüften Verbindungen erreicht hierbei die Waschkraft von Myristylsulfat und Marseille Seife, die zum Vergleich herangezogen wurden. Die biologische Abbaubarkeit wird durch die oxäthylierten Seitenketten sehr begünstigt, da anscheinend das Wachstum der Bakterien durch derartige Produkte gefördert wird. Somit sind z. B. oxäthylierte Alkohole ausgezeichnet biologisch abbaubar.

J. H. Mc Atee (Linden, N.J., USA) und *L. M. Kinnard* (East Hendred, Wantage-Berkshire, England) berichteten über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Natrium-alkylsulfonate vom Molekulargewicht. Ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches aus geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen mit 12 bis 20 C-Atomen bestand, wurde in enge Fraktionen geteilt, so daß jede Fraktion einer bestimmten C-Zahl etwa zu 90 bis 95 % rein war. Diese Fraktionen wurden unter Einwirkung von Gammastrahlen zu Sulfinsäuren umgesetzt, wobei die $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe statistisch über das ganze Molekül verteilt eingebaut wird (Schwefelgehalt 1,3 S-Atome/Mol). Es wurde die mit steigendem Molekulargewicht abnehmende Löslichkeit bei 25 °C in Abhängigkeit von der C-Zahl bestimmt. Die Löslichkeit des C_{18} -Sulfonates ist ähnlich der des n-Dodecylbenzolsulfonats. Anschließend werden Oberflächenspannung, kritische Micellkonzentration, Schaumverhalten (in weichem und hartem Wasser) und die Waschkraft bestimmt. Sie nimmt von der C-Zahl 13 bis 17 zu. Die Waschkraft eines Sulfonates mit der C-Zahl 15 ist unter den gleichen Bedingungen etwa gleich der des Tetrapropylen-benzolsulfonats. Die biologische Abbaubarkeit wurde nach *M. S. Kenecky*, *R. I. Kelly*, *J. M. Symonds* und *P. L. McCarty* (,The Determination of the Biodegradability of Detergents, Esso Research Biodegradation Test" presented at 36th Annual Meeting of Water Pollution Control Federation, Seattle, Washington, Oct. 1963) bestimmt. Alle eingesetzten Produkte sind gut abbaubar, höhermolekulare Na-alkylsulfonate benötigen etwa 10 Tage zum vollständigen Abbau, etwa wie 2-Phenyl-dodecansulfonat.

[VB 866]

[*] c = Logarithmus der Konzentration.