Die Entwicklung phosphatfreier Waschmittel in den Vereinigten Staaten

Von Dr. phil. Warner M. Linfield, Oreland, Pa., USA

Eastern Regional Research Center[1]), Philadelphia, Pa., 19118, USA

Es wird ein Überblick über die wichtigsten veröffentlichten amerikanischen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der phosphatfreien Waschmittel gegeben. Untersuchungen auf diesem Gebiet, die von der Industrie sowie von der amerikanischen Bundesregierung vorgenommen wurden, werden besprochen. Die einschlägige Literatur betrifft verschiedenartige Versuche, organische oder anorganische Phosphatersatzstoffe zu entwickeln. Die Formulierung von auf neuartigen Tensiden basierenden Waschmitteln sowie solcher auf Basis von Talgseife, Kalkseifendispergiermitteln und Aufbausalzen werden ausführlich diskutiert.

1. Einleitung

Seit ungefähr sieben Jahren sind phosphatfreie Waschmittel der Gegenstand zahlreicher wissenschaftlich-technologischer und politischer Diskussionen geworden. Ob die von den Waschmitteln (Detergentien) stammenden Phosphate für die Überdüngung der Algen und dadurch für die Eutrophierung der Seen und Flüsse allein verantwortlich gemacht werden können, hat man bis jetzt noch nicht wissenschaftlich einwandfrei beweisen können. Vielleicht ist auch eine solche Begründung unnötig, wenn man bedenkt, daß jegliche Verschmutzung der Abwässer mit zusätzlichen anorganischen Salzen die Wiederbenutzung des Wassers beschränkt und verteuert.

Die statistischen Angaben über den Phosphat- und Stickstoffgehalt der Abwässer, die GRUNDY [1] veröffentlicht hat, zeigen, daß von 57 bis 74% des Phosphatgehalts und 46 bis 79% des Stickstoffgehalts der Abwässer nicht naturbedingt sind. Da die Stickstoffverbindungen leicht zu Ammoniak oder gasförmigen Stickstoff biologisch abgebaut werden können, ist die Wasserverschmutzung durch stickstoffhaltige Substanzen normalerweise kein großes Problem. Die Phosphate verbleiben jedoch im Wasser, und wenn sie nicht in einer Kläranlage kostspielig ausgefällt werden, sind solche phosphathaltigen Abwässer zum Wiedergebrauch untauglich.

Im Jahre 1969 verbrauchte die amerikanische Waschmittelindustrie über eine Milliarde Kp von Tripolyphosphaten und Pyrophosphaten. Da über 90% der amerikanischen Bevölkerung in Städten wohnt, gelangt der größte Teil der aus den Detergentien stammenden Phosphate in die städtischen Abwässer. Zum Schutz der Umwelt ist jetzt der Verkauf phosphathaltiger Detergentien in einigen Städten und in mehreren Bundesstaaten gesetzlich verboten worden.

2. Industrielle Forschungsarbeiten

Die phosphatfreien Detergentien der Industrie basieren im allgemeinen auf Kombinationen von Natriumcarbonat und nichtionischen Tensiden oder auf komplizierteren Formulierungen aus Natriumcarbonat und anderen anorganischen Salzen und Gemischen verschiedener anionischer Tenside. Die phosphathaltigen Handelsprodukte enthielten bis vor kurzem bis zu 50% Phosphat. Der Phosphatgehalt ist jetzt auf gewöhnlich 35% herabgesetzt worden. Angeblich soll die Firma Procter and Gamble [2] den Phosphatgehalt ihrer Erzeugnisse bald auf 25% erniedrigen. MITCHELL [3] beschrieb die Zusammensetzung dreier verschiedener Handelsprodukte, die in Tabelle 1 wiedergegeben ist.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung von drei verschiedenen Typen von Detergentien (nach MITCHELL [3])

Komponente	Gewichtsprozent im Detergens #1	#2	#3
Anionisches Tensid	18	—	5
Nichtionisches Tensid	2	11	2
Natriumtripolyphosphat	50	—	—
Natriumcarbonat	—	65	21
Natriumsilikat	6	8	—
Natriummetasilikat	—	—	21
Natriumchlorid	—	—	45
Natriumsulfat	14	—	4
Wasser	10	10	—
Carboxymethylcellulose (CMC)	1	5	1

Die Zusammensetzung des Waschmittels 1 ist für eine große Anzahl handelsüblicher phosphathaltiger Detergentien charakteristisch. Die meisten phosphatfreien Waschmittel der amerikanischen Industrie entsprechen mehr oder weniger der Formulierung 2. Waschmittel vom Typ 3 haben sich nicht gut bewährt. Der Alkaligehalt der beiden Detergentien 2 und 3 ist beträchtlich höher als der der Formulierung 1. Die pH-Werte von Gebrauchslösungen (0,1%) der drei Produkte sind 7,9; 10,8 und 11,3. Es ist augenscheinlich, daß die Produkte 2 und 3 Haut und Augen mehr angreifen können als Produkt 1. Deshalb beschloß die Bundesbehörde für den Umweltschutz (Environmental Protection Agency), den Verkauf phosphathaltiger Detergentien nicht zu verbieten.

Da die Entwicklung eines phosphatfreien Waschmittels ein akutes Problem darstellt, sind Bundesregierung und Industrie sehr daran interessiert, Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zu fördern. Um das Problem besser zu verstehen, ist es angebracht, die vier hauptsächlichsten Eigenschaften der kondensierten Phosphate nach VAN WAZER [4] zu zitieren:

1. Sequestrierung des Calciums und Magnesiums.
2. Erniedrigung der kritischen Mizellkonzentration.
3. Suspendierung der Schmutzpartikel
4. Reservoir gepufferter Alkalinität.

Natürlich verfügen auch andere anorganische oder organische Substanzen über einige, aber leider nicht über alle der obigen Eigenschaften. Carbonate, Sulfate, Chloride oder Silikate allein können daher das Tripolyphosphat nicht ersetzen.

Trinatriumnitrilotriacetat (NTA) erschien zeitweilig als ein geeigneter Phosphatersatz, weil es ein hervorragendes Sequestriermittel ist, als ein gepuffertes Alkalireservoir dienen kann und außerdem fähig ist, die kritische Mizellkonzentration zu erniedrigen. Leider haben bisher unvollständige toxikologische Untersuchungen zu dem Verdacht geführt, daß NTA möglicherweise teratogene und carcinogene Eigenschaften besitzt. Da diese bis jetzt noch nicht einwandfrei bewiesen sind, ist es augenblicklich nicht erlaubt, NTA-haltige Detergentien herzustellen.

Die industrielle Forschung scheint sich, wie aus der Fachliteratur zu ersehen ist, hauptsächlich mit der Entwicklung eines Phosphatersatzstoffs zu beschäftigen. Die Anforderun-

1 Agricultural Research Service, US Department of Agriculture.

gen, die an eine solche Substanz gestellt werden müssen, wurden ausführlich von MATZNER und Mitarbeitern beschrieben [5]. Eine Anzahl verschiedener organischer Substanzen sind als Ersatzmittel vorgeschlagen worden. Stärkederivate, wie z. B. Polycarbonsäuren mit wenigstens einer COOH-Gruppe pro Glukoseeinheit, sollen nach ELDIB [6] wirksame Aufbaustoffe sein. Ähnliche Substanzen wurden auch von WILHAM und Mitarbeitern [7] untersucht, die feststellen konnten, daß solche Verbindungen merkwürdigerweise nicht biologisch abbaubar sind.

Alkalimetallsalze der Triglykolsäure und ähnliche Substanzen sollen nach NELSON und KNAGGS [8] Phosphatersatzstoffe sein. Dinatriumdiglykolat ist nach LAMBERTI [9] ein Aufbausalz und hat offenbar beschränkte industrielle Anwendung gefunden. ILMAN, ALBIN und STÜPEL [10] veröffentlichten eine Untersuchung verschiedener Ersatzstoffe, die auf ihre Waschwirksamkeit in Verbindung mit nichtionischen und anionischen Tensiden geprüft wurden. Es wurde festgestellt, daß das α-Olefinsulfonat (AOS) größere Waschkraft als das lineare Alkylbenzolsulfonat (LAS) besitzt, und daß die Wasserhärte einen geringeren Einfluß auf die Waschkraft des AOS als auf die des LAS ausübt. Tripolyphosphat war allen untersuchten Aufbausubstanzen überlegen. Trinatriumcitrat war wirksamer als NTA, das seinerseits dem Natriumcarbonat oder Natriumsulfat weit überlegen war. Eine umfassende Untersuchung verschiedener organischer und anorganischer Phosphatersatzstoffe wurde auch von MATZNER und Mitarbeitern [11] angestellt. Auch hier wurde keine befriedigende Ersatzsubstanz gefunden. Man könnte daraus den Schluß ziehen, daß die Entwicklung eines wirksamen phosphatfreien Waschmittels nicht auf dem Wege eines einfachen Phosphatersatzes zu erzielen ist. Wahrscheinlich ist ein völlig neuartiger Angriff auf das Problem erforderlich.

In diesem Sinne beschrieb KATSTRA [12] Formulierungen, in denen die anionische Tensidkonzentration weit über die Norm von ca. 20% erhöht wurde. Obwohl gute Waschtestresultate erzielt werden konnten, hatte diese Arbeitsmethode den Nachteil, daß NTA als Aufbausalz benutzt wurde.

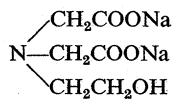
In einer amerikanischen Patentschrift [13] wurde vorgeschlagen, das N-Methyltaurinsalz einer Alkylbenzolsulfonsäure als waschaktive Substanz in einer phosphatfreien Formulierung zu benutzen. Diese Arbeitsweise hat wohl aus wirtschaftlichen Gründen keinen Anklang gefunden.

Trinatriumcitrat scheint augenblicklich am geeignetsten zu sein, die kondensierten Phosphate der Waschmittel zu ersetzen, wenn man von den erhöhten Kosten absehen kann. MUCK und GEWANTER [14] fanden, daß citrathaltige Lösungen gute Schmutzsuspensionseigenschaften besitzen, und daß auch die Citrate als Reservoir gepufferter Alkalinität in einem pH-Bereich von 9 bis 11 dienen können. Citronensäure und ihre Alkalisalze gelten als völlig unschädliche Chemikalien, tragen nicht zur Überdüngung der Algen bei, sind biologisch leicht abbaubar und sind für Fische ungiftig. BORCHERT und NEFF [15, 16] zeigten durch Oberflächenspannungsmessungen, daß Natriumcitrat die kritische Mizellkonzentration anionischer Tenside erniedrigt. In Waschtests mit künstlich verschmutzter Baumwolle und mit Mischgeweben aus Polyester und Baumwolle konnte festgestellt werden, daß die citrathaltigen Detergentien ungefähr die Waschkraft phosphathaltiger oder carbonathaltiger Waschmittel erreichen. Im Gegensatz zu den carbonathaltigen Detergentien verursachen die citrathaltigen Formulierungen keine anorganischen Rückstände, die sich im gewaschenen Gewebe absetzen können. Der anorganische Gehalt veraschter Gewebeproben, die mit citrathaltigen Formulierungen gewaschen worden waren, war sogar niedriger als der einer entsprechenden mit einem phosphathaltigen Waschmittel gewaschenen Probe.

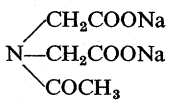
Zusammenfassend kann man feststellen, daß die amerikanische Waschmittelindustrie trotz intensiver Forschungsarbeit bis jetzt noch keine phosphatfreien Waschmittel entwickelt hat, die in Bezug auf Wirksamkeit und allgemeiner Unschädlichkeit den phosphathaltigen Produkten gleichen.

3. Forschungsarbeiten der Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency)

Die amerikanische Umweltschutzbehörde unterstützte zwei Untersuchungsarbeiten auf dem Gebiet der phosphatfreien Detergentien, deren Resultate jetzt veröffentlicht worden sind. Unter der Leitung von A. M. SCHWARTZ wurden im Gillette Research Institute phosphatfreie Detergentien untersucht. Die Formulierungen sollten dabei auf gegenwärtig erhältliche Handelsprodukte beschränkt sein [17]. In diesen Untersuchungen erwiesen sich zwei neuartige Sequestriermittel als gute Aufbausalze, nämlich Dinatrium-2-oxyäthyliminodiacetat (SHIM) und Dinatrium-acetamidonitrilodiacetat (SAND):



SHIM



SAND

Beide Substanzen sind dem NTA strukturell so nahe verwandt, daß die Forscher des Gillette Institute gezwungen waren, die weitere Untersuchung dieser Sequestriermittel aufzugeben. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die beiden obigen Substanzen gute Phosphatersatzstoffe sind, besonders, wenn sie mit nichtionischen Tensiden formuliert werden. Ferner zeigten die Untersuchungen, daß ein Gemisch von Trinatriumcitrat und Natriumsilikat eine wirksame Aufbausubstanz ist, besonders, wenn es zusammen mit Sulfobetainen oder nichtionischen Tensiden benutzt wird. Außerdem wurden auch verschiedene Formulierungen, die von Industrie- oder Regierungslaboratorien zur Verfügung gestellt wurden, auf ihre Waschkraft untersucht. Eine aus Talgseife, Kalkseifendispergiermittel und Natriumsilikat bestehende Formulierung, von der später ausführlicher die Rede sein wird, schien dabei viel zu versprechen.

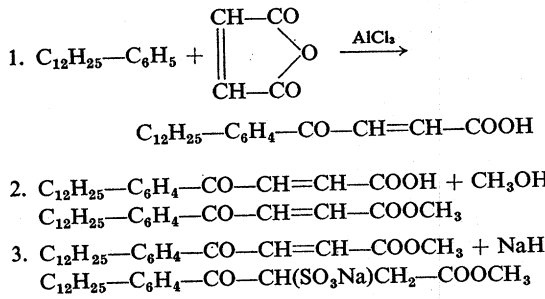
Von der Environmental Protection Agency unterstützt, wurde im IIT Research Institute (IITRI) in Chicago die zweite Forschungsarbeit durchgeführt. In diesen Untersuchungen wurde versucht, mittels neuartiger anionischer Tenside zu phosphatfreien Formulierungen zu gelangen [18, 19, 20]. Diese Tenside besitzen die Fähigkeit, ihre Waschkraft in der Gegenwart von Calcium- und Magnesiumionen in einem höheren Grade beizubehalten als es das lineare Alkylbenzolsulfonat (LAS) vermag. Da LAS das am häufigsten gebrauchte Tensid der amerikanischen Detergentienindustrie ist, war es logisch, die Forschungsarbeit auf solche Tenside zu konzentrieren, deren Synthese von einem Alkylbenzol des Handels als Anfangsmaterial ausging.

Zwei Typen solcher Tenside wurden dargestellt. Der erste Tensidtyp, Sulfonamidderivate des Alkylbenzols, wurden hergestellt, in dem man Alkylbenzol mittels Chlorsulfonsäure in das entsprechende Sulfonylchlorid überführt. Durch Reaktion des Sulfonylchlorids mit verschiedenen Aminoalkylsulfonsäuren oder mit Aminoalkylsulfaten nach SCHOTTEN-BAUMANN erhält man verschiedene Sulfonamidderivate. So wurde z. B. aus dem Aminoäthylsulfat nach dem folgenden Reaktionsschema ein anionisches Tensid gewonnen:

1. $C_{12}H_{25}—C_6H_5 + 2\,HSO_3Cl \rightarrow C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_2Cl + HCl + H_2SO_4$
2. $C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_2Cl + H_2NCH_2CH_2OSO_3H + 2\,NaOH \rightarrow C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na + NaCl$

Auf demselben synthetischen Weg wurden auch die entsprechenden Derivate des Taurins und des N-Methyltaurins erzeugt. Die Ausbeuten waren in allen Fällen nahezu quantitativ.

Der zweite Tensidtyp, der gleich dem ersten auf Alkylbenzol aufgebaut war, wurde mittels der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese aus Alkylbenzol und Maleinsäureanhydrid hergestellt. Die dadurch gewonnene Alkylbenzoylacrylsäure wird mit Methanol verestert und danach durch Reaktion mit Natriumbisulfit in das entsprechende Sulfonat überführt, wie es das folgende Reaktionsschema zeigt:



Die Ausbeute der ersten Reaktionsstufe ist fast quantitativ. Trotz Seitenreaktionen in den nachfolgenden Reaktionsstufen konnten Gesamtausbeuten von ungefähr 90% erzielt werden. Da die Waschkraft eines Tensids durch Verunreinigung mit öligen Nebenprodukten stark beeinträchtigt wird, ist eine hohe Ausbeute hier immer von besonderer Wichtigkeit.

Beide Tensidtypen waren dem LAS in Bezug auf biologische Abbaubarkeit sehr ähnlich, was hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft zwischen diesen Tensidtypen zu erwarten war. Die Tenside wurden in einer Anzahl von Formulierungsexperimenten und Waschtests auf ihre Waschkraft untersucht. Als besonders wirksam erwiesen sich folgende drei Tenside:

Tensid No.	Strukturformel
112 A	$C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$
112-B 1	$C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2SO_3Na$
212	$C_{12}H_{25}—C_6H_4—CO—CH(SO_3Na)CH_2COOCH_3$

Über 450 Formulierungen wurden untersucht, aber es ist hier nicht der Ort, diese Formulierungen und deren Waschtestresultate ausführlich zu beschreiben. Anhand zweier Formulierungen (H und O) soll der Unterschied in der Waschkraft zwischen den obigen Tensiden und dem LAS angezeigt werden.

Komponente	Formulierung H [%]	Formulierung O [%]
Tensid	20	20
Kokosfettsäurediäthanolamid	2	2
Natriumsilikat (1 Na_2O; 2,4 SiO_2)	10	8,4
Natriumchlorid	10	—
Wasser	58	22,6
Natriumacetat	—	20
Natriumsulfat	—	10
NTA	—	17

Es muß betont werden, daß die obigen Formulierungen nicht eigentliche Präparate darstellten. Vielmehr wurden die einzelnen Komponenten in Wasser aufgelöst und die Lösungen auf ihre individuelle Waschkraft untersucht. Die Waschtestresultate sind in den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. Alle Tests wurden in einer Laboratoriumswaschmaschine, dem Tergotometer[2]) bei 49 °C unter Benutzung künstlich verschmutzter Baumwollstreifen der US Testing Co.[2]) und des EMPA 101[2]) vorgenommen. Diese sind als UST und EMPA abgekürzt auf den Kolonnenschaubildern dargestellt. Die Waschkraft wurde als Lichtreflektionsunterschiede (ΔR) zwischen gewaschenen und ungewaschenen Gewebestreifen gemessen. Jede Säule der Abbildungen hat vier Stufen, die den Formulierungskonzentrationen von 0,1; 0,2; 0,3 und 0,5% in der Waschflotte entsprechen.

Abb. 1 zeigt die Reinigungswirkung der drei Testtenside und des LAS in der Formulierung H bei einer Wasserhärte von 17° d.H., die weit über der in den Vereinigten Staaten vorherrschenden Härte liegt. Alle drei Testtenside besitzen eine höhere Waschkraft als das LAS in einem Konzentrationsbereich von 0,1% bis 0,3%. Nur bei einer Konzentration von 0,5%, weit über der gebrauchsüblichen von ungefähr 0,2%, scheint das LAS etwas überlegen zu sein.

Abb. 2 zeigt das analoge Kolonnenschaubild für die Formulierung O in relativ weichem Wasser von 2,8° d. H. Formulierung O enthielt 17% NTA, dessen Gebrauch in Detergentien zur Zeit dieser Untersuchungen noch nicht verboten war. Die Testtenside erweisen sich auch hier mit wenigen Ausnahmen dem LAS etwas überlegen, obwohl die Unterschiede gering sind.

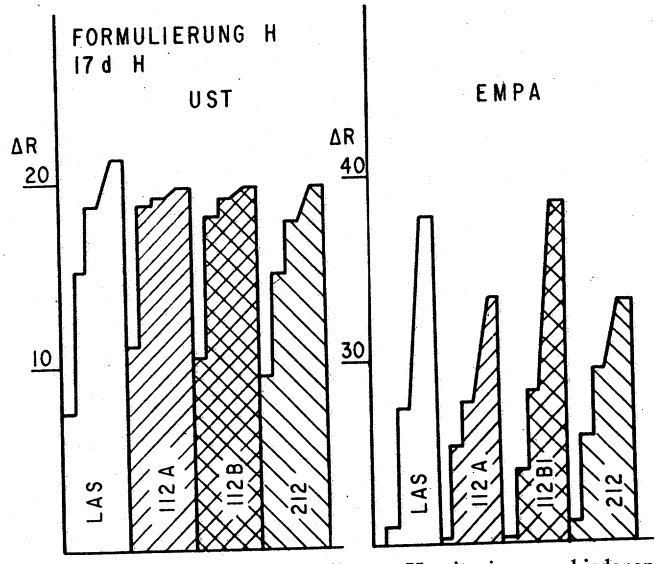


Abb. 1. Waschkraft der Formulierung H mit vier verschiedenen Tensiden

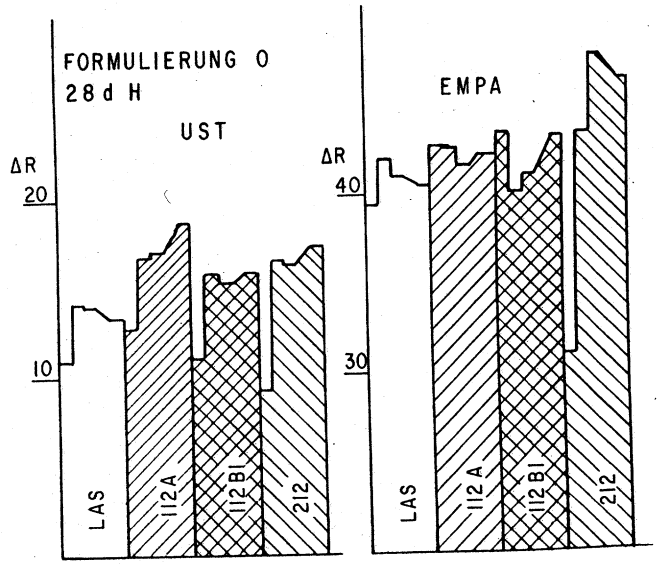


Abb. 2. Waschkraft der Formulierung O mit vier verschiedenen Tensiden

2 Die Tatsache, daß bestimmte Firmen-, Handelsnamen oder Erzeugnisse erwähnt werden, bedeutet nicht, daß diese vom US Department of Agriculture gegenüber ähnlichen, nicht erwähnten Waren oder Firmen bevorzugt würden.

Die obigen Tenside besitzen also gegenüber dem LAS gewisse Vorteile, besonders die eines hohen Kalkseifendispergiervermögens, wovon noch später zu sprechen ist. Das Ziel der IITRI-Untersuchungen, ein phosphatfreies Waschmittel von hoher Waschkraft zu entwickeln, wurde erreicht, obwohl die Waschkraft der Testdetergentien der eines Kontrolldetergens des Handels nicht ganz gleichkam.

4. Forschungsarbeiten des Landwirtschaftsministeriums (US Department of Agriculture)

Im Eastern Regional Research Center des Landwirtschaftsministeriums wurde das Problem noch auf einer anderen Basis in Angriff genommen. Da diese Laboratorien u. a. die Aufgabe haben, die industrielle Verwendung von tierischen Fetten anzuregen, lag es nahe, die Benutzung von Talgseife in Detergentien zu untersuchen. Rindertalg ist normalerweise nicht nur das preiswerteste Naturfett, sondern auch eines der billigsten chemischen Rohmaterialien überhaupt. Seife, deren Benutzung bis zu den Anfängen der Kultur zurückgeht, hat sich seit langem als unschädliches und hochwirksames Waschmittel bewiesen. Als solches besitzt sie nur zwei bedeutsame Nachteile. Sie ist nämlich in kaltem Wasser schwer löslich, und ihre Calcium- und Magnesiumsalze sind auch in heißem Wasser schwer löslich. Um diese Nachteile zu überwinden, entschloß sich die Seifenindustrie nach dem zweiten Weltkrieg, die Seife durch verschiedene synthetische Tenside zu ersetzen.

Es wurde schon vor über zwanzig Jahren von BORGHETTY und BERGMAN [21] gefunden, daß die Fällung von Kalkseifen durch Zugabe von Kalkseifendispergiermitteln (KSDM) ver-verhindert werden kann. Die von diesen Forschern beschriebenen Formulierungen enthielten jedoch immer Natriumpyrophosphat als Aufbausalz, so daß diese Untersuchungen nicht auf das heutige Eutrophierungsproblem angewandt werden können.

Das Prinzip der Kombination von Seife mit Kalkseifendispergiermitteln (KSDM) konnte auch ohne Zusatz von Phosphaten auf industrielle Waschmittel angewandt werden [22]. Die Fettsäureamide des N-Methyltaurins und die Fettsäureester der Isäthionsäure wurden von MAYHEW und BURNETTE [23] als besonders wirkungsvolle KSDM beschrieben. Ihre Anwendung im Bereich der Stückseifen und der flüssigen oder granulierten Waschmittel schien besonders geeignet. Jedoch enthielten die von diesen Forschern beschriebenen Waschmittelformulierungen stets Natriumpyrophosphat.

Die Molekularstruktur eines wirksamen KSDM ist dadurch gekennzeichnet, daß der polare oder hydrophile Anteil des Moleküls im Vergleich zu dem eines einfachen Tensids, dessen Kalkseifendispergiervermögen nur sehr schwach ist, viel größer ist. Die Wirkungsweise eines KSDM wurde von STIRTON und Mitarbeitern [24] als ein Mizellarphänomen erklärt, wie es Abb. 3 schematisch zeigt.

Die Seifenmoleküle, die an einer Oberfläche oder Zwischenfläche orientiert gelagert sind (Abb. 3, A), bilden in weichem Wasser eine typische Seifenmizelle (B). In Gegenwart von Calciumionen findet eine Inversion der Mizelle statt (C), die in bekannter Weise zur Ausfällung der Kalkseife führt. Diese Inversion wird in Gegenwart eines KSDM dadurch verhindert, daß die aus Seife und KSDM entstandene Mischmizelle wegen des größeren Umfangs des hydrophilen Anteils des KSDM seine Krümmung beibehält (D), so daß keine Kalkseifenausfällung stattfinden kann.

Es ist offensichtlich, daß bei Detergentien, die auf Talgseife basieren, ein hohes Kalkseifendispergiervermögen (KSDV) des zugesetzten Tensids eine Vorbedingung für hohe Waschwirksamkeit ist. Damit soll jedoch nicht gesagt werden, daß der Zusatz eines äußerst wirkungsvollen KSDM automatisch

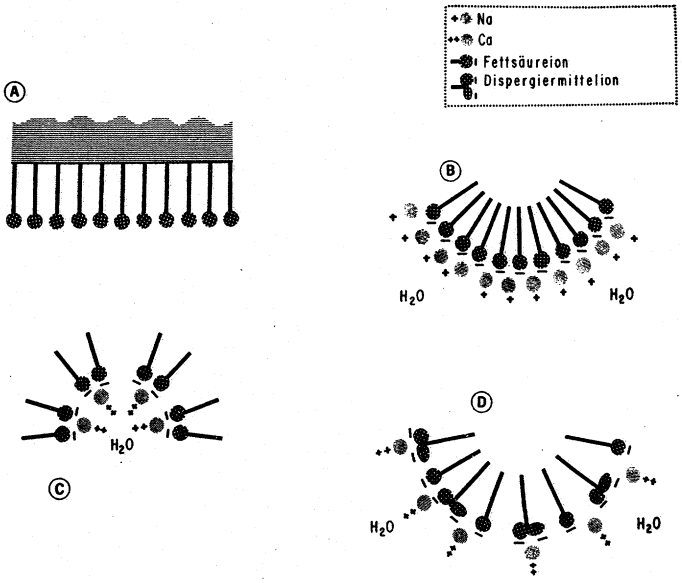


Abb. 3. Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Kalkseifendispergiermittels

A) Orientierte Fettsäuremoleküle an einer Oberfläche;
B) Mizellbildung der Seife in weichem Wasser;
C) Mizellinversion der Seife in hartem Wasser;
D) Mischmizelle aus Seife und Kalkseifendispergiermittel in hartem Wasser.

zu hoher Waschkraft führen wird. Waschkraft und KSDV scheinen voneinander unabhängig zu sein.

Da die Messung des KSDV für die Auswertung der in den folgenden Abschnitten beschriebenen KSDM von besonderer Bedeutung ist, sei an dieser Stelle die von BORGHETTY und BERGMAN [21] entwickelte Methodik erwähnt. Das KSDV ist das Minimalgewicht (in g) des Testtensids, das einer Lösung von 100 g Natriumoleat in Wasser mit einer Calciumhärte von 18,5° d.H. zugegeben werden muß, um die Niederschlagsbildung gerade zu verhindern. Demzufolge bedeutet also eine niedrige Zahl des KSDV ein hohes und eine hohe Zahl ein schwaches Dispergiervermögen. Somit ist das KSDV hier der reziproke Wert des KSDV nach dem Normblatt DIN 53903 [25], demgemäß das KSDV bei einer Calciumhärte von 40° d.H. bestimmt wird.

In den folgenden Untersuchungen wurde auf empirischer Basis entschieden, daß ein KSDV von 10 oder weniger ausreichend ist, um weitere Untersuchungen des Testtensids vorzunehmen. Ein Vergleich des KSDV verschiedener untersuchter Tenside entfällt Tabelle 2. Ein KSDV von 40 für das LAS zeigt demzufolge ein mangelndes Dispergiervermögen dieses Tensids an.

Tabelle 2. Kalkseifendispergiervermögen (KSDV) verschiedener Tensidtypen

R stellt eine vom Rindertalg abgeleitete Alkylgruppe dar, R′ bezeichnet eine Alkylgruppe im Bereich von C_{11} bis C_{13}, die der des handelsüblichen LAS entspricht

Strukturformeln der Kalkseifendispergiermittel (KSDM)	Kalkseifendispergiervermögen (KSDV)
$RCOOCH_2CH_2SO_3Na$	10
$RCH(SO_3Na)COOCH_3$ (TMS)	8
$RCH(SO_3Na)COOCH_2CH_2SO_3Na$	5
$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ (IgT)	6
$RO(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$	4
$RCONHCH_2CH(CH_3)OSO_3Na$ (TAM)	4
$R'C_6H_4SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$	6
$R'C_6H_4\ COCH(SO_3Na)CH_2COOCH_3$	8
$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{9,5}OH$	5
$RCONH(CH_2CH_2O)_{15}H$	3
$RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	3
$RCONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	3
$R'C_6H_4SO_3Na$ (LAS)	40

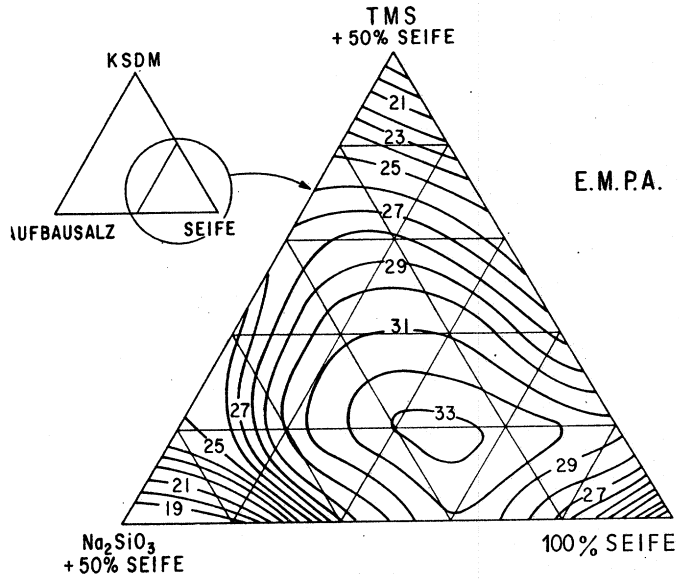


Abb. 4. Waschkraft des Formulierungssystems Seife-Natriummetasilikat (Na_2SiO_3)-Natrium-methyl-α-sulfotalgsäureester (TMS)

Wie die von BISTLINE und Mitarbeitern [26] durchgeführten Waschtests zeigen, besitzen gewisse KSDM die Fähigkeit, die Waschkraft der Seife zu steigern. Durch Beimischung zweckmäßiger Aufbausalze, wie z.B. Natriumsilikat, Natriumtripolyphosphat oder NTA, kann die Waschkraft sogar noch weiter gesteigert werden. Eine systematische Untersuchung einer aus drei Komponenten Seife-KSDM-Aufbausalz bestehende Formulierung zeigt, daß eine maximale Waschkraft einem gewissen Mengenverhältnis der Komponenten entspricht, wie es aus Abb. 4 ersichtlich ist.

Abb. 4 veranschaulicht eine Zusammenfassung der Waschtestresultate, die mit dem System Seife-Natriummetasilikat-Natrium-methyl-α-sulfotalgsäureester (TMS) erhalten wurden. Das Dreieckschaubild stellt nur einen Konzentrationsbereich von 50—100% Seife, 0—50% Natriummetasilikat und 0—50% TMS dar. Das Dreieck ist also das untere rechte Viertel eines Gesamtschaubilds (kleines Dreieck), das die Konzentrationsbereiche von 0—100% aller dreier Komponenten umfassen würde.

Die Kurven im Dreieck verbinden Punkte gleicher Waschkraft (als Δ R ausgedrückt), die mit EMPA-101-Baumwollstreifen erhalten wurden. Die Versuche wurden bei einer Wasserhärte von 17° d.H. und bei 49 °C durchgeführt. Die Abbildung läßt ersehen, daß ein Plateau maximaler Waschkraft einer Detergenszusammensetzung von ungefähr 75% Seife, 10% TMS und 15% Natriummetasilikat entspricht. Ähnliche Resultate konnten auch mit anderen Aufbausalzen, jedoch nicht mit Natriumcarbonat, erzielt werden.

Wenn mit anderen künstlich verschmutzten Testgeweben, wie z.B. US Testing[2])-Baumwolle oder Testfabrics Inc.[2]) Baumwolle-Polyester-Mischgewebe gearbeitet wurde, konnte man eine leichte Verschiebung des Plateaus der maximalen Waschkraft beobachten; das Prinzip der Waschkraftpotenzierung war jedoch stets offensichtlich.

NOBLE und Mitarbeiter [27] konnten mit Erfolg eine Anzahl auf Seife basierter Formulierungen herstellen, deren Waschkraft in jeder Hinsicht der eines führenden Handelsprodukts, das ungefähr 50% Tripolyphosphat enthielt, gleichkommt. Diese Formulierungen enthalten die in Tabelle 2 erwähnten Fettderivate TMS, IgT und TAM als Dispergiermittel. Bei diesen und nachfolgenden Untersuchungen hatte die wirkungsvollste Formulierung die folgende allgemeine Zusammensetzung:

Talgseife	64%
KSDM	19%
Natriumsilikat (1 Na_2O:1,6 SiO_2)	14%
Carboxymethylcellulose	1%
Aufheller, Verunreinigungen, etc.	2%

Etwas kompliziertere Fettsäurederivate sind auch als KSDM geeignet. So ergibt z.B. die Reaktion von Fettsäuren, Fettalkoholen und Fettsäureamiden unter alkalischen Bedingungen mit Propansulton gute KSDM nach dem folgenden Reaktionsschema:

$$RCOOH + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \xrightarrow{NaOH} RCOOCH_2CH_2CH_2SO_3Na$$

$$ROH + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \xrightarrow{NaCH_3} ROCH_2CH_2CH_2SO_3Na$$

$$RCONH_2 + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \xrightarrow{NaOCH_3} RCONHCH_2CH_2CH_2SO_3Na$$

Die Kombination dieser KSDM mit Talgseife und Natriumsilikat nach der obigen Allgemeinformel führt zu Detergentien hoher Waschkraft [28]. Das KSDV dieser Verbindungen liegt zwischen 3 und 10. Das Ölsäureamidderivat ergibt den niedrigsten KSDV-Wert von 3.

Salze von Dicarbonsäuren der Struktur $RCON(CH_2COOK)_2$ oder $RN(CH_2COOK)_2$ sind zwar stukturell mit den Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure verwandt, besitzen aber kein Sequestrierungsvermögen und sind keine KSDM. Jedoch können diese Verbindungen durch Reaktion mit Propansulton nach dem folgenden Schema in Disulfonate umgewandelt werden [29]:

$$RCON(CH_2COOK)_2 + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \rightarrow RCON(CH_2COOCH_2CH_2CH_2SO_3K)_2$$

Diese Verbindungen besitzen ein KSDV von 4—8, wenn die Länge der R-Seitenkette der obigen Strukturen im Bereich von C_{12}—C_{17} liegt. Detergentien, die mit Hilfe dieser KSDM nach der obigen Allgemeinformel formuliert werden, haben eine hohe Waschkraft.

Es muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß das Gebiet der KSDM nicht nur auf Fettsäurederivate beschränkt ist. Die schon oben erwähnten Alkylbenzolsulfonamidderivate der Strukturen $R—C_6H_4—SO_2(X)—Y—SO_3Na$ oder $R—C_6H_4—SO_2N(X)—Y—OSO_3Na$, wo R eine langkettige Alkylgruppe, X Wasserstoff oder eine Methylgruppe und Y eine Alkylengruppe bedeuten, erweisen sich als gute KSDM [30]. Es konnte festgestellt werden, daß die Waschkraft solcher Verbindungen hauptsächlich von der Länge der Seitenkette abhängt, während die Struktur der N-Substituenten wenig Einfluß auf die oberflächenaktiven Eigenschaften der Verbindungen ausübt. In Tabelle 3 sind die KSDV der Alkylbenzolsulfonamidderivate zusammengefaßt, die aus 1-Phenylalkanen dargestellt wurden.

Wie Tabelle 3 zeigt, bildet das Diglykolaminderivat eine Ausnahme, da es eine außergewöhnlich niedrige KSDV-Zahl von 3 hat, während die der übrigen Verbindungen alle zwischen 6 und 9 liegen. Auch diese KSDM mit Ausnahmen des

Tabelle 3. Kalkseifendispergiervermögen (KSDV) verschiedener Alkylbenzolsulfonamidderivate

Tenside	Kalkseifendispergiervermögen (KSDV)
$C_8H_{17}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$	8
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$	9
$C_{12}H_{23}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na$	9
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2CH_2OSO_3Na$	7
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3Na$	6
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OSO_3Na$	3
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2NHCH_2CH_2SO_3Na$	9
$C_{10}H_{21}—C_6H_4—SO_2N(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	7

Diglykolaminderivats können Seifenformulierungen nach der obigen Allgemeinformel zugegeben werden, wodurch Detergentien entstehen, die dem phosphathaltigen Kontrolldetergens in der Waschkraft ungefähr gleichen.

Auch die oben erwähnten Alkylbenzoylsulfopropionatester der Struktur $R—C_6H_4—CO—CH(SO_3Na)—CH_2—COOCH_3$ [18, 20] haben sich als gute KSDM bewährt, besonders wenn die R-Gruppe einer Kettenlänge von C_{12} entspricht. Wenn ein solches Tensid in der obigen Allgemeinformel der Seife zugegeben wird, entstehen wiederum Detergentien, die bezüglich der Waschkraft dem Kontrolldetergens sehr nahe kommen [31].

Somit schien es also möglich zu sein, daß viele verschiedene anionische Tensidtypen, die eine umfangreiche hydrophile Gruppe besitzen, als KSDM fungieren und zur Potenzierung der Waschkraft der Seife beitragen können. Da die nichtionischen Tenside, wie z.B. die typischen Alkylphenol- oder Alkoholaddukte des Äthylenoxids, deren KSDV zwischen 3 und 8 liegt, bekanntlich ein ausgezeichnetes KSDV besitzen, lag es nahe, die mögliche Potenzierung der Waschkraft durch solche Tenside zu untersuchen. Die von WEIL und Mitarbeitern [32] erwähnten Äthylenoxidaddukte an Fettsäureamide erwiesen sich jedoch in Seifenformulierungen als untauglich, da die erwartete Potenzierung nicht zu beobachten war, sondern im Gegenteil ein gewisser Waschkraftantagonismus stattfand.

Überraschenderweise erwiesen sich die amphoteren Tenside als besonders geeignete KSDM. Solche Tenside können z.B. durch Reaktion zwischen primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Aminen und Propansulton nach dem folgenden Schema dargestellt werden [33]:

$$NR^1R^2R^3 + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \rightarrow R^1N^+(R^2)(R^3)CH_2CH_2CH_2SO_3^-$$

worin R^1 eine langkettige Alkylgruppe (C_{12}—C_{18}) und R^2 und R^3 entweder Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten. Außerdem wurden auch analoge Fettsäurederivate dadurch dargestellt, daß man aus dem Methylester einer Fettsäure durch Reaktion mit 1-(N,N-Dimethylamino)-3-propylamin das Amid herstellt, welches durch Reaktion mit Propansulton in das entsprechende amphotere Tensid nach dem folgenden Schema umgewandelt wird:

$$1.\ RCOOCH_3 + H_2NCH_2CH_2CHN(CH_3)_2 \xrightarrow{Na}$$

$$\text{(I)} \qquad RCONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$$

$$2.\ I + \underbrace{CH_2CH_2CH_2SO_2}_{O} \rightarrow$$

$$RCONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$$

Das KSDV aller dieser Verbindungen, die eine langkettige Alkylgruppe im Bereich von C_{12} bis C_{18} besaßen, beträgt 2 bis 4, die niedrigsten Werte, die bis jetzt in Untersuchungen dieser Art gemessen wurden. Formulierungen, in denen diese amphoteren Tenside als KSDM der Seife zugesetzt werden, weisen im allgemeinen eine hohe Waschkraft auf, die wiederum der eines phosphathaltigen Kontrolldetergens entspricht [34]. Im Gegensatz zu den Seifenformulierungen, die anionische KSDM enthalten, erweisen sich jedoch diese mit amphoteren KSDM formulierten Detergentien als relativ unempfindlich gegen Formulierungsänderungen, so daß die relativen Proportionen der Komponenten in weitem Maße verschoben werden können, ohne die Waschkraft erheblich zu beeinträchtigen. Außerdem kann man den amphoteren Formulierungen auch Natriumsulfat zugeben, ohne einen Verlust der Waschkraft zu erleiden. Dieses ist mit den anionischen KSDM nicht zu erzielen.

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß verschiedene Methoden zu Formulierungen führen, die bezüglich ihrer Waschkraft den phosphathaltigen Detergentien so nahe kommen, daß das heutige Umweltschutzproblem durch diese Waschmittel wissenschaftlich und technologisch durchaus lösbar erscheint. Darüber hinaus ist es natürlich klar, daß wirtschaftliche Erwägungen einen erheblichen Einfluß auf die zukünftige Entwicklung phosphatfreier Detergentien ausüben werden.

*

Für die freundliche Korrektur dieses Manuskripts danke ich besonders Herrn WOLFGANG K. HEILAND, Eastern Regional Research Center, US Department of Agriculture, Wyndmoor, Pa.

Summary

The major published American research in the field of phosphate-free detergents is reviewed. Investigations in this area carried out by industry as well as by the Federal Government are discussed. The pertinent literature covers various attempts to develop organic or inorganic phosphate substitutes. The formulation of those detergents which are based upon novel surfactants as well as those formulated from tallow soap, lime soap dispersing agents and builders are discussed in detail.

Résumé

On donne un aperçu des principaux travaux de recherche dans le domaine des détergents non phosphatés, publiés aux Etats-Unis et on discute les études entreprises dans ce domaine, tant par l'industrie que par le gouvernement fédéral américain. La littérature spécialisée couvre différents essais en vue de mettre au point des matières aussi bien organiques que minérales pouvant remplacer les phosphates. Les formulations des détergents basés sur des tensioactifs de type nouveau et des détergents basés sur du savon de suif, des dispersants de savon de chaux et des builders sont examinés en détail.

Resumen

Se exponen de forma resumida los trabajos de investigación más importantes, publicados hasta el presente, en el sector de los detergentes libres de fosfatos. Se comentan los estudios realizados en este campo tanto por la industria como por el gobierno americano. La bibliografía abarca diferentes intentos encaminados a desarrollar productos orgánicos o inorgánicos sustitutivos del fosfato. Se discuten detalladamente la formulación de detergentes basados en sustancias tensoactivas nuevas, así como en jabón de talco, en agentes dispersantes de jabón de cal y en sales coadyuvantes.

LITERATUR

1. GRUNDY, R. D., Environ. Sci. Technol. *5* (1971) 1184—1190.
2. Anonym, Chem. Week (25. Okt. 1972) 27.
3. MITCHELL, D., Science *174* (1971) 827—829.
4. VAN WAZER, J. R., "Phosphorus and Its Compounds" *II*, S. 1739, Interscience Publishers, Inc. New York (1961).
5. MATZNER, E. A., M. M. CRUTCHFIELD, R. P. LANGGUTH u. R. D. SWISHER, Tenside Detergents *10* (1973) 119—125.
6. ELDIB, I. A., USA-Pat. 3629121 (1971).
7. WILHAM, C. A., T. A. MC GUIRE, A. M. MARK u. C. L. MEHLTRETTER, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *47* (1970) 522—524.
8. NELSON, D. C. u. E. A. KNAGGS, (Stepan Chemical Co.) USA-Pat. 3725290 (1973).
9. LAMBERTI, V., (Unilever Ltd.), Kanad. Pat. 853647 (1970).
10. ILLMAN, J. C., T. B. ALBIN u. H. STÜPEL, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 217—221.
11. MATZNER, E. A., M. M. CRUTCHFIELD, R. P. LANGGUTH u. R. D. SWISHER, Tenside Detergents *10* (1973) 239—245.
12. KATSTRA, R. D., Soap chem. Specialties *47* (*2*) (1971) 36—42; 54; 56; 107.
13. TAYLOR, R. C. u. B. J. WOLSKY, USA-Pat. 3590001 (1971).
14. MUCK, D. L. u. H. L. GEWANTER, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 86A.
15. BORCHERT, P. J. u. J. L. NEFF, Soap, Cosmetics, chem. Specialties *49* (*6*) (1973) 31—32; 36—37; 68; 70.
16. BORCHERT, P. J. u. J. L. NEFF, Proc. 59th Mid-year Meeting, Chem. Specialties Manufact. Assoc. (1973) 88—93.

17. SCHWARTZ, A. M., Interim Report on Development of a Heavy Duty Phosphate-free Detergent (7. Jan. 1972); E. P. A. Contract FWQA 14-12-875.
18. ROSEMAN, K. A. u. W. M. LINFIELD, Water Pollution Control Series 16080 DVF 12/70, US Government Printing Office, Washington, D.C.
19. REILICH, H. G., Water Pollution Control Series 16080 DVF 02/72, US Government Printing Office, Washington, D.C.
20. LINFIELD, W. M., K. A. ROSEMAN, H. G. REILICH, P. C. ADLAF u. C. C. HARLIN JR., J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 254—258.
21. BORGHETTY, H. C. u. C. A. BERGMAN, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *27* (1950) 88—90.
22. LINFIELD, W. M., Soap chem. Specialties *35 (3)* (1959) 51—52; 110—111.
23. MAYHEW, R. L. u. L. W. BURNETTE, Soap chem. Specialties *38 (8)* (1962) 55—57.
24. STIRTON, A. J., F. D. SMITH u. J. K. WEIL, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *42* (1965) 114—115.
25. Normblatt DIN 53903, Tenside Detergents *10* (1973) 255—256.
26. BISTLINE, JR., R. G., W. R. NOBLE, J. K. WEIL u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 63—69.
27. NOBLE, W. R., R. G. BISTLINE JR. u. W. M. LINFIELD, Soap, Cosmetics, chem. Specialties *48 (7)* (1972) 38—42; 62.
28. PARRIS, N., J. K. WEIL u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 649—651.
29. MICICH, T. J., M. K. SUCHARSKI, J. K. WEIL u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 652—655.
30. BISTLINE JR., R. G., W. R. NOBLE u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *50* (1973) 90A.
31. MARMER, W. N. u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *50* (1973) 90A.
32. WEIL, J. K., F. D. SMITH u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *49* (1972) 383—386.
33. PARRIS, N., J. K. WEIL u. W. M. LINFIELD, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *50* (1973) 87A.
34. LINFIELD, W. M., W. R. NOBLE u. N. PARRIS, Proc. 59th Mid-Year Meeting, Chem. Specialties Manufact. Assoc. (1973) 85—88. (452 A)

Verfasser: Dr. W. M. Linfield, Eastern Regional Research Center, U.S. Department of Agriculture, 600 E. Mermaid Lane, Philadelphia, Pa., 19118, U.S.A.