

Synthetische wasmiddelen

door J. A. van Melsen,
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam

668.176

The use of synthetic capillary-active substances as detergents for textiles and other objects in household and industry is steadily increasing.

The present article gives an outline of the development of synthetic detergents, the manufacturing process of the principal representatives and the properties which may be regarded as responsible for the difference in behaviour between these detergents and fatty acid soap.

I. Historische ontwikkeling

Hoewel de toepassing van synthetische capillair-actieve stoffen voor huishoudelijk gebruik van recente datum is, kent men in de industrie deze producten al geruime tijd. Het is al meer dan 100 jaar geleden, dat de Turks-rood olie werd uitgevonden, die door sulfonering van ricinusolie wordt bereid en bij de textielververij een rol van belang heeft vervuld.

Eigenschappen en prijs van deze stof waren echter van dien aard, dat zij voor huishoudelijke was-behandeling niet in aanmerking kwam; men realiseerde zich nauwelijks, dat hiervoor aan andere middelen dan de gewone vetzure zeep behoefte zou kunnen bestaan.

De verdere ontwikkeling van de synthetische detergentia vond dan ook voorlopig geheel zijn stimulans in de industrie. In Duitsland ontstond door de toepassing van nieuwe kleurstoffen in de textielververij behoefte aan textielhulpmiddelen met verder opgevoerde zuurvastheid, oplosbaarheid in zouthoudende verfbaden, bevochtigend vermogen en waswerking. De vetalcohol-sulfaten, bereid door reductie van vetten of vetzuren, gevolgd door sulfatering der verkregen primaire alcoholen, en tal van meer ingewikkelde vetzuurderivaten, waren het resultaat van jarenlange intensieve research op dit gebied. De ontwikkeling beperkte zich echter niet tot het gebied van de vetzuur-derivaten. Op grond van autarkische motieven zocht men in Duitsland ijverig naar grondstoffen, die niet zoals de vetten voor een groot deel moesten worden geïmporteerd en reeds in de eerste wereldoorlog slaagde dit land er in zich onafhankelijk van het buitenland te maken door het uitwerken van een technisch proces voor de bereiding van alkyl-naphtaleen-sulfonaten die in die tijd ook reeds, zij het op kleine schaal, werden gebruikt als vervangingsmiddel voor zeep als wasmiddel.

Deze ontwikkeling tot de alkyl-naphtaleen-sulfonaten is ook daarom interessant, daar hiermede in tegenstelling tot de Turks-rood olie en de andere natuurlijke vetzuurderivaten een geheel synthetisch product was verkregen.

We laten hier de synthese van de vetzuren zelf — door oxydatie van paraffine — buiten beschouwing. Deze synthese was reeds tijdens de eerste wereldoorlog door de Duitsers ter hand genomen en werd in de tweede op grote schaal toegepast.

In de jaren tussen de eerste en de tweede wereldoorlog zien we behalve Duitsland ook andere landen, vooral Amerika en Engeland, een grote activiteit op dit gebied ontplooiën, waarbij Nederland zich niet

onbetuigd laat. Hierbij komt men meer en meer los van het oorspronkelijke toepassingsdoel, de textiel-veredeling, en richt men zich op de veel grotere markt van de huishoud-wasmiddelen, in de eerste plaats die voor de fijne was. Omstreeks 1939 kende men een zeer groot aantal producten welke als wasmiddelen kunnen worden gebruikt en waarvan als voornaamste genoemd kunnen worden:

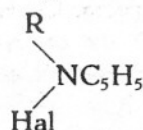
1. alkylarylsulfonaten $R-Ar-SO_3Na$
2. alkylsulfonaten $R-SO_3Na$
3. sulfaten van de primaire vet-alcoholen: „vetalcoholsulfaten” $R-O-SO_3Na$

4. sulfaten van de secundaire alcoholen: „esterzouten” $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ CH-O-SO_3Na \\ | \\ R_2 \end{matrix}$

5. vetzuurderivaten o.a. Igepon T $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ R-CO-N-CH_2-CH_2-SO_3-Na \end{matrix}$

Naast deze groep van ionogene verbindingen met de koolwaterstofrest in het anion, mogen worden genoemd de groep der

6. kationactieve stoffen o.a. alkyl-pyridonium halogeniden



en de groep der

7. niet-ionogene wasmiddelen, bijv. de monoalkylphenolaethers van poly-aethyleenglycol $R-Ar-(OCH_2CH_2)_nOH$.

De oorlog heeft de verdere ontwikkeling in de verschillende landen in uiteenlopende richting beïnvloed. In Duitsland was het vetbesparingsmotief overheersend en raakten de vetalcoholsulfaten op de achtergrond ten gunste van de alkylsulfonaten, de „mersolaten”, die konden worden bereid uit de ter beschikking staande Fischer-Tropsch koolwaterstoffen. Tegen het eind van de oorlog had men een fabriek in aanbouw met een jaarcapaciteit van 200 000 ton wasmiddel, waarmee de productie in één stap verdrievoudigd zou worden en zo ongeveer 25 % van de zeepconsumptie zou kunnen dekken.

In Amerika ontbrak de noodzaak op zeep te besparen, maar wel was er van militaire zijde vraag

naar tegen kalk en zout bestendige wasmiddelen voor gebruik op zee, en bij expedities, waar zoet water schaars was. De ontwikkeling verliep hier geleidelijker en over een breder gebied. In 1945 had men aldaar de fabricage van verschillende producten in bedrijf, vooral alkylarylsulfonaten, vetalcohol-sulfaten en alkylsulfonaten en deze ontwikkeling is nog niet tot stilstand gekomen, zoals de volgende cijfers mogen demonstreren.

Jaarproductie:	1939	30 000	ton	wasmiddel
	1943	40 000	"	"
	1946	100 000	"	"
	1947	150 000	"	"
	1948	ca. 300 000	"	"

De gegeven cijfers hebben betrekking op product, ongeacht het gehalte aan actieve stof. Over dit laatste verstrekken de statistieken geen gegevens.

Opgemerkt moge worden dat tegenover dit snel stijgend verbruik van de synthetische producten een vrijwel constant jaarverbruik van ca. 1.2 mill. ton aan vetzure zeep bestaat, dat evenwel de laatste tijd een lichte neiging tot dalen schijnt te vertonen.

Over de onderlinge verhoudingen in het verbruik aan synthetische wasmiddelen kan worden gezegd, dat in Amerika de alkylarylsulfonaten met ongeveer 50 % van de totale productie de leiding hebben. Daarop volgen de vetalcoholsulfaten en alkylsulfonaten met tezamen ca. 30 % en ten slotte een grote groep producten, waaronder de Igeponen, de niet-ionogene en de kationactieve stoffen.

Het zou enigszins voorbarig zijn uit deze productie-cijfers een oordeel over de waarde van de verschillende producten te geven, omdat de markt althans tot voor kort een typische „sellers-market” was, waar al het aangeboden grif werd opgenomen. Dit is nu echter snel aan het veranderen en het zal wel spoedig blijken welke producten zich in de opkomende concurrentie het beste zullen handhaven.

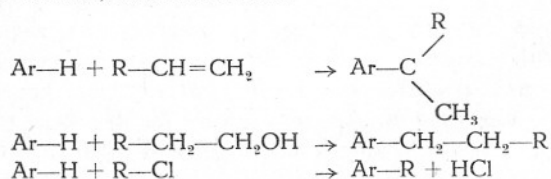
Wat West Europa betreft moge tenslotte nog gewezen worden op de rol die Nederland op dit gebied speelt en wel in de ontwikkeling van de secundaire alkylsulfaten, de esterzouten. Het bereidingsproces hiervoor werd onder leiding van wijlen A. J. van Peski in de laboratoria van de Koninklijke/Shell in Amsterdam uitgewerkt en nog tijdens de oorlog in Engeland op technische schaal toegepast. Enige tijd geleden werd in Pernis de tweede fabriek geopend en verdere uitbreiding, o.a. met een fabriek in Frankrijk, wordt op korte termijn verwacht.

II. Synthese

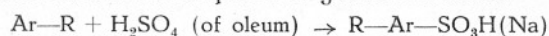
Over het algemene verlopen de syntheses der wasmiddelen volgens een eenvoudig schema.

1. Alkylarylsulfonaten.

Eenvoudige aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen, toluen en naphhtaleen worden eerst gealkyleerd, hetzij met een olefine, een alcohol of een alkylhalogenide, steeds onder invloed van een „zure” katalysator zoals o.a. zwavelzuur, aluminiumchloride, boorfluoride, fluorwaterstof:



Het op deze wijze verkregen alkylaromaat wordt vervolgens gesulfoneerd met geconc. zwavelzuur of oleum en het reactieproduct geneutraliseerd:

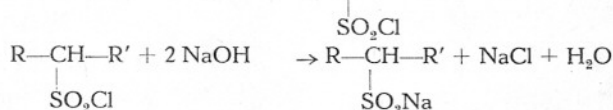
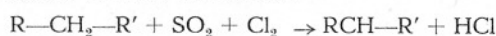


Bij de uitvoering moet rekening gehouden worden met bijreacties zoals de vorming van di-alkylaat in het eerste deel van het proces en poly-sulfonering resp. afbraak van de alkylgroep in het tweede deel. Bekende handelsproducten gebaseerd op alkylarylsulfonaten zijn Nacconol NR, Oronite D 40, Santomerse 1, Vel (Western) e.a.

De aanduiding „Western”, resp. „Eastern” (zie ook 5. Vetzurderivaten) betekent dat het product in de V.S. resp. ten Westen of ten Oosten van de Rocky Mountains in de handel wordt gebracht.

2. Alkylsulfonaten.

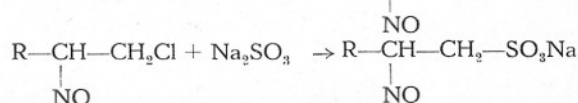
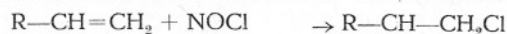
Hiervoor maakt men gebruik van de synthese van Reed, welke bestaat uit de reactie van een mengsel van zwaveldioxyde en chloor met een verzadigde koolwaterstof onder bestraling. Bij deze reactie ontstaat een sulfochloride, dat met loog verzeept kan worden tot het sulfonaat:



De plaats, waar de sulfochloride-rest in het molecuul wordt opgenomen is vrijwel willekeurig, er ontstaat dus steeds een mengsel van isomeren, terwijl ook een sterke neiging tot di- en polysulfochlorering en chlorering bestaat.

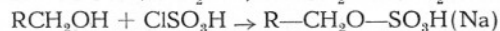
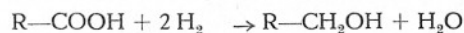
De sulfochloreringsreactie is uiterst gevoelig voor verontreinigingen. Kleine hoeveelheden olefinen, bepaalde zwavel- en zuurstofverbindingen en aromaten werken nl. sterk remmend. Neemt men echter de nodige voorzorgen dan verloopt de reactie vlot en als zodanig is het een zeer elegante synthetische methode. Bekende handelsproducten zijn Mersolaat en MP 189.

Van zeer recente datum is de ontwikkeling van de nitroso-alkylsulfonaten, die onder de naam Nytron in Amerika in de handel zijn en bereid worden door additie van NOCl aan een olefine en daaropvolgende substitutie van het chloor door een sulfonaatgroep:



3. Sulfonaten van vetalcoholen (vetalcoholsulfaten).

Vetten, vette oliën, spermolie e.d., of vrije vetzuren worden katalytisch gereduceerd tot de vetalcoholen en deze, meestal met chloorsulfonzuur, gesulfateerd en het reactieproduct geneutraliseerd met loog.



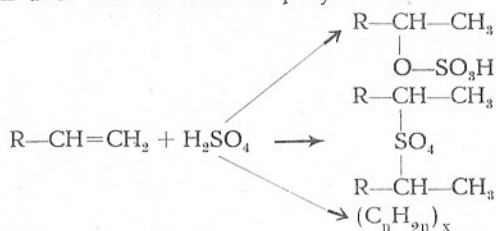
Doordat, in tegenstelling met de bereiding van alkylsulfonaten, in het bovenstaande proces geen isomeren gevormd worden, zijn de vetalcoholsulfaten in hun samenstelling niet ingewikkelder dan het vet(zuren)mengsel waarvan wordt uitgegaan. Wel bevinden zich in het eindproduct in de regel enige

procenten niet omgezette vetalcohol, hetgeen als gunstig wordt aanbevolen voor de waswerking. Handelsproducten op deze basis zijn Gardinol, Duponol en Tide.

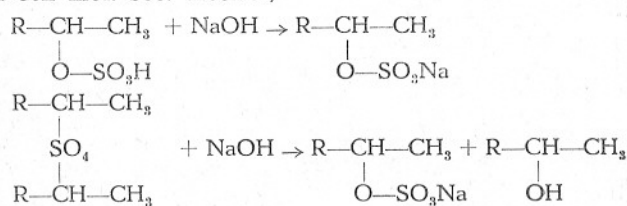
4. Secundaire alkylsulfaten (esterzouten).

Het bereidingsproces hiervan verloopt als volgt: Ruwe paraffine, verkregen bij de ontparaffineren van smeerolie, wordt gekraakt in dampfase bij ca. 550° C, waarbij als hoofdbestanddeel een mengsel van olefinen met rechte keten ontstaat, met groten-deels eindstandige dubbele binding, van aetheen af tot de molecuulgrootte van de grootste moleculen in de paraffinische grondstof.

Uit het kraakproduct wordt door destillatie de voor het doel geschikte fractie afgescheiden en deze met geconc. zwavelzuur bij lage temperatuur in reactie gebracht. Als hoofdproducten ontstaan hierbij sec. alkyl-zwavelzuur en di-sec. alkylsulfaat, terwijl een klein deel van de olefinen polymeriseert.



Dit mengsel wordt met overmaat loog behandeld, waarbij de zure ester geneutraliseerd en de neutrale ester half verzeep tot één mol. natriumalkylsulfaat en één mol. sec. alcohol,

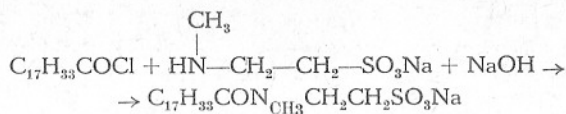


De verkregen oplossing wordt ter verwijdering van de secundaire alcoholen, polymeer en onomgezette koolwaterstoffen in tegenwoordigheid van een emulsie-breker met benzine geëxtraheerd, en de in dit milieu vrij sterk oplosbare benzine alsmede de emulsie-breker, door destillatie met water verwijderd. Aldus wordt een geconcentreerde esterzoutenoplossing verkregen, die t.o.v. de actieve stof nog ca. 30 % natriumsulfaat bevat, afkomstig van het bij de reactie niet omgezette zwavelzuur. Na verdunning tot 21 % actieve stof (en 6—7 % natriumsulfaat) wordt het product onder de naam T-pol voor industriële doeleinden verkocht, terwijl het onder andere merknamen naar de huisvrouw gaat.

Als proces is de sulfatering van de olefinen eenvoudig, echter moet wel zorg besteed worden aan een goede afvoer van de reactiewarmte, aangezien bij stijging der temperatuur de polymerisatie de overhand neemt.

5. Vetzuurderivaten.

Onder deze ietwat vage term worden verbindingen verstaan, waarin de carboxylgroep van het vetzuur heeft gereageerd met één groep van een bifunctioneel molecuul, bijv. een oxy- of aminozuur of sulfonzuur. Een bekend voorbeeld is Igepon T, oleyl methyl-taurine-natrium, dat ontstaat door reactie van oleyl-chloride met methyltaurine-natrium en loog:



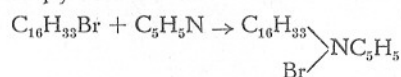
Een ander voorbeeld is Igepon A, het natriumzout van de vetzure ester van isoæthionzuur



terwijl tot deze rubriek ook behoren de natrium-zouten der verbindingen, die door condensatie van vetzuren met een alkanolamine en zwavelzuur worden bereid (Condensine, Oratol S en Igepon B), en de gesulfateerde monoglyceriden, o.a. het zwavelzure esterzout van monolaurine (het Amerikaanse product Vel (Eastern)).

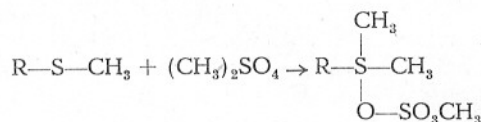
6. Kationactieve stoffen.

Dit zijn „onium”-verbindingen (ammonium, pyridonium, sulfonium) met een lange koolwaterstofrest. Een bekende representant is het cetylpyridonium-bromide, dat bereid wordt door reactie van cetyl-bromide met pyridine:



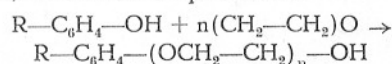
en als Fixanol C in de handel is. Een andere bekende vertegenwoordiger van deze groep is Lissolamine A, cetyltrimethylammoniumbromide.

De synthese van een sulfoniumverbinding kan plaats vinden door reactie van een thioaether, die een lange koolwaterstofrest bevat, met bijv. dimethylsulfaat:



7. Niet-ionogene wasmiddelen.

De meest bekende vertegenwoordigers van deze groep zijn de mono-alkylaethers van poly-aethyleenglycol, verkregen door inwerking van aethyleen-oxyde op hydroxylgroep bevattende verbindingen zoals zuren, alcoholen en phenolen:



Voorbeelden: Emulphor A extra, Igepal, Triton X 30, Lissapol N.

Een andere type is de vetzure ester van een polyhydroxylverbinding, bijv. van sorbitan (Span), terwijl Tween de vetzure ester is van het reactieproduct tussen sorbitan en (poly) aethyleenoxide.

III. Waswerking

Het heeft niet aan pogingen ontbroken om, bij gebrek aan de mogelijkheid het wasvermogen zelf in een exact cijfer vast te leggen, één of meer meetbare capillair-actieve eigenschappen als maat daarvoor te gebruiken. Deze pogingen hebben tot nu toe echter niet het gewenste resultaat opgeleverd.

Voor een onderlinge vergelijking tussen de groep van de vetzure zeep en die van de synthetische producten spelen echter andere eigenschappen een rol, die niet zozeer betrekking hebben op capillaire activiteit, maar in de praktijk niettemin van grote invloed zijn. De hier bedoelde eigenschappen hangen samen met het verschil in chemisch gedrag tussen de

carboxylaatgroep van de zepen en de sulfaat- of sulfonaatgroep van het synthetische product.

Het zwak zure karakter van de carboxylgroep veroorzaakt de alkalische reactie van de zeepoplossing in water, bovendien zijn de calcium- en magnesiumzouten van de vetzuren met groter molecuulgewicht onoplosbaar in water. De sulfaat- of sulfonaatgroep der synthetische producten daarentegen geeft een neutrale reactie terwijl hun oplossingen ook veel minder sterk de neiging tot het geven van kalkneerslagen bezitten.

Hierdoor hebben voor de wassing van wol en zijde, die gevoelig zijn voor alkali, de synthetische producten een voorsprong op de zeep en aangezien hun reinigende werking t.o.v. deze stoffen ook zeker niet minder is dan die van zeep, betekent dit een belangrijke vooruitgang op het gebied van de fijne was.

Voor het wassen van katoen, dat bij voorkeur in alkalisch milieu plaats vindt, staat tegenover de betere oplosbaarheid van de kalkzouten een bij gelijke molecuul-grootte in bepaalde opzichten mindere waswerking. Dit verschil kan echter worden overbrugd door de toepassing van „waspromotoren” zoals

carboxymethylcellulose-natrium en anorganische toevoegsels, „builders”, in het bijzonder complexe phosphaten, terwijl ook de combinatie van synthetische wasmiddelen met zeep onder bepaalde omstandigheden gunstige perspectieven opent.

Samenvattend kan worden gezegd, dat, hoewel de ontwikkeling der synthetische wasmiddelen nog lang niet ten einde is, reeds thans kan worden geconstateerd dat ze, mits op de juiste wijze gecombineerd met toevoegingen, gelijke waseigenschappen bezitten als vetzure zeep, terwijl ze voor speciale toepassingen verre de voorkeur verdienen.

In hoeverre zij de vetzure zeep uit haar oude positie zullen verdringen, is een vraag, waarop het antwoord momenteel nog moeilijk is te geven. Dit zal namelijk, behalve van prijs en kwaliteit, in sterke mate afhangen van de lokale verkrijgbaarheid der grondstoffen, die door de eigenaardige economisch-politieke situatie er gemakkelijk toe zou kunnen leiden, dat in het ene land het synthetische product de markt overtoert, terwijl in het buurland de vetzure zeep haar alleenheerschappij behoudt.

Amsterdam, December 1949.