

Der heutige Stand der Waschmittelchemie

Von E. JAAG

Seifenfabrik Schnyder Biel

Zweimal schon erschienen in der *Chimia* zusammenfassende Darstellungen über Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie. Zum erstenmal von CH. SCHWEIZER und E. JAAG¹, zum zweitenmal von H. STÜPEL². Besonders die letztere Arbeit enthält derartig umfangreiche Hinweise auf frühere einschlägige Literatur, daß hier eine Beschränkung auf neuere Veröffentlichungen durchaus angebracht ist. Immerhin sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von LINDNER und Mitarbeiter³ und STÜPEL⁴ hingewiesen. LINDNER legt in seinem Buch das Schwergewicht auf die Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, STÜPEL andererseits auf die synthetischen Wasch- und Reinigungsmittel. In den nachfolgenden Ausführungen sollen neben der Chemie der Waschmittel auch einige wirtschaftliche sowie anwendungstechnische Fragen zur Sprache kommen.

Wirtschaftliches

Daß das Waschen der Wäsche von beachtenswerter volkswirtschaftlicher Bedeutung ist, mögen vorerst folgende Zahlen illustrieren:

Nach statistischen Erhebungen werden in der Schweiz pro Jahr etwa 300 Millionen Arbeitsstunden (zu 2 Franken Stundenlohn = 600 Millionen Franken) aufgewendet, um lediglich im Haushalt Wäsche zu waschen. Für die Waschmittel werden jährlich über 100 Millionen Franken ausgegeben; die Kosten für Kraft und Wärme liegen in der gleichen Größenordnung. Neuanschaffungen und Ersatz von Haushaltwäsche erfordern etwa 300 bis 400 Millionen Franken pro Jahr.

Bis vor wenigen Jahrzehnten beherrschten die traditionellen Seifenprodukte, wie Kernseife, Schmierseife

und Waschpulver (letztere bestehend aus Seife, Soda, Wasserglas und Perborat), den Waschmittelmarkt. Betrachten wir die Gegenwart, so stellen wir fest, daß sich das Waschmittelangebot seither ganz gewaltig verändert hat. Die synthetischen grenzflächenaktiven Stoffe, die wir nachfolgend als Detergentien bezeichnen wollen, sind auf verschiedenen Gebieten an die Stelle der klassischen Seifenwaschmittel getreten, allerdings sehr unterschiedlich von Land zu Land⁵.

Tabelle 1 zeigt die Produktion der Seifen- und Waschmittelindustrie verschiedener Länder für das Jahr 1959. Die erste Kolonne umfaßt die jeweilige Gesamtproduktion, während in den fünf nachfolgenden Kolonnen einzelne Produktengruppen herausgegriffen sind.

Der Verbrauch an Reinseifenprodukten wie Haushaltseife (Kernseife), Schmierseife und Seifenflocken für die Haushaltwäsche ist mit dem Einzug des Waschautomaten ganz gewaltig zurückgegangen, zum Teil bis auf einen Zehntel des Vorkriegsbedarfes. Von einem modernen Waschmittel, insbesondere, wenn es für Waschautomaten bestimmt ist, verlangt man nämlich größte Einfachheit in der Anwendung, Unempfindlichkeit gegenüber der Wasserhärte, rasche Löslichkeit, ein Minimum an Sonderzusätzen usw. Diesen Anforderungen genügen die Reinseifenprodukte nicht, hingegen geeignete Kombinationen von Seifen oder synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen mit sogenannten *builders* (kon-

Tabelle 1: Die Produktion der Seifen- und Waschmittelindustrie im internationalen Spiegelbild 1959 (in Tonnen)

	Gesamtproduktion	Davon einige wichtige Vertreter				
		Feinseife	Haushaltseife	Schmierseife	Seifenwaschpulver	Synthetische Waschpulver
Belgien	124 878	6 094	5 557	25 273	8 653	50 257
Dänemark	49 104	4 281	4 200	6 324	13 600	20 000
Deutschland	510 362	47 195	22 794	12 626	12 673	230 000
England	765 000	78 000	139 000	?	185 000	320 000
Frankreich	530 013	26 027	121 935	12 173	29 881	220 473
Italien	351 487	25 536	210 078	3 012	2 026	102 804
Niederlande	137 220	9 182	7 719	12 106	36 798	26 528
Norwegen	28 440	2 606	2 204	3 806	9 678	7 108
Österreich	57 322	2 573	5 706	927	12 725	19 970
Spanien	126 050	6 000	92 000	1 600	850	15 000
Schweden	61 370	6 800	140	5 800	12 700	33 400
Schweiz	64 140	1 982	4 837	2 013	18 650	13 790
USA	1 936 800	254 805	71 600	?	76 450	1 192 170

¹ CH. SCHWEIZER und E. JAAG, *Chimia* 4 (1950) 252.

² H. STÜPEL, *Chimia* 9 (1955) 175.

³ K. LINDNER und Mitarbeiter, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*, 976 Seiten, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1954.

⁴ H. STÜPEL, *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel*, 568 Seiten, Konradin-Verlag, Stuttgart 1954.

⁵ C. HARZ, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 86 (1960) 699.

densierte Phosphate, Soda, Silikate, Carboxy-Methylcellulose usw.), Mischungen also, die möglichst alle für den Waschprozeß notwendigen Komponenten enthalten; solche Kombinationen stellen die modernen Waschpulver dar. Sie verkörpern den Hauptanteil der heutigen Waschmittelproduktion und sind in Tabelle 1 in den letzten beiden Kolonnen aufgeführt. Aus den entsprechenden Zahlen ist ersichtlich, daß das Verhältnis von Seifen- zu synthetischen Waschpulvern je nach Land sehr verschieden ist. In Italien beispielsweise haben die synthetischen Waschpulver diejenigen auf Seifenbasis

gleich sei in Tabelle 4 der entsprechende Pro-Kopf-Verbrauch anderer Länder aufgeführt.

Für die Behandlung der Kochwäsche ist in der Schweiz der Einsatz von Seifenwaschmitteln auch heute noch rund doppelt so groß (18650 t) wie derjenige von synthetischen Produkten (9230 t *heavy duties*). Hingegen haben die Detergentien auf andern Gebieten der Reinigung einen gewaltigen Aufschwung genommen, z. B. als Einweich-, Vorwasch- und Geschirrspülmittel, wo früher in der Regel Soda, Schmierseife, detergentienfreie Putzpulver und ähnliches verwendet wurden.

Tabelle 2: Verbrauch an Seifenprodukten in der Schweiz (1959)

				Total	Pro Kopf
Kernseifen (Haushaltseifen)	mit durchschnittlich	65 %	Fettsäure	3 735 t	747 g
Feinseife (Toiletteseife)	„	75 %	„	1 925 t	385 g
Rasierseife und Rasiercrème	„	48 %	„	210 t	42 g
Industrieseifen (Textilseifen)	„	65 %	„	500 t	100 g
Schmierseifen	„	40 %	„	2 010 t	402 g
Flüssige Seifen	„	24 %	„	1 130 t	226 g
Seifenflocken und -späne	„	80 %	„	1 700 t	340 g
Seifenwaschpulver	„	35 %	„	18 650 t	3730 g
Total				29 860 t	5972 g

Tabelle 3: Verbrauch an synthetischen Wasch- und Reinigungsmitteln in der Schweiz (1959)

				Total	Pro Kopf
Synthetische Waschpulver (<i>heavy duties</i> *)	mit durchschnittlich	18 %	WAS**	9 230 t	1846 g
Synthetische Waschpulver (<i>light duties</i> ***)	„	30 %	„	4 560 t	912 g
Flüssige und pastenförmige Produkte	„	35 %	„	1 545 t	309 g
Einweich- und Enthärtungsmittel	„	5 %	„	9 660 t	1932 g
Waschhilfs- und diverse Reinigungsmittel	„	2 %	„	3 320 t	664 g
Scheuerpulver und ähnliches	„	5 %	„	5 965 t	1193 g
Total				34 280 t	6856 g

* Vorwiegend Waschpulver für die sogenannte Kochwäsche (Baumwolle, Leinen)

** Synthetische waschaktive Substanzen

*** Waschpulver für die Feinwäsche (Wolle, Seide, Kunstfasern)

fast völlig verdrängt, in Deutschland erreichen die Seifenwaschpulver noch 5 bis 6 %, in den USA 6 bis 7 % der synthetischen, während andererseits in den Niederlanden, in Norwegen und der Schweiz die Seifenwaschpulver noch eindeutig überwiegen. Diese Tatsachen sind im Zusammenhang mit dem Gewässerschutz von ganz besonderer Bedeutung.

Während die Tabelle 1 sich auf internationale Verhältnisse bezieht, dürfte es von Interesse sein, noch einige detaillierte Angaben über unsere schweizerischen Verhältnisse zu erfahren. Darüber geben die Tabellen 2 und 3 Auskunft, die sich ebenfalls auf das Jahr 1959 beziehen.

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß der schweizerische Gesamtverbrauch an Wasch- und Reinigungsmitteln im Jahr 1959 64140 Tonnen betrug, was einem Pro-Kopf-Verbrauch von 12,8 kg entspricht. Als Ver-

Tabelle 4: Rangordnung des Pro-Kopf-Verbrauchs von Wasch- und Reinigungsmitteln (1959)

Dänemark	13,2 kg	Schweden	8,7 kg
Großbritannien	13,0 kg	Österreich	8,4 kg
USA	12,8 kg	Norwegen	7,9 kg
Schweiz	12,8 kg	Italien	7,2 kg
Belgien	12,6 kg	Portugal	6,9 kg
Niederlande	11,8 kg	Irland	4,9 kg
Frankreich	10,5 kg	Spanien	3,8 kg
Deutschland	9,7 kg		

Ebenfalls grundlegend verändert haben sich die Verhältnisse bei der Behandlung der Feinwäsche. Bis zum letzten Weltkrieg wurden zum Waschen dieser Art Textilien vorwiegend Seifenflocken verwendet. Diese eignen sich zwar auch heute noch sehr gut und werden für diesen Zweck weiterverwendet; sie wurden jedoch schon verhältnismäßig früh durch die kalkunempfindlichen

Fettalkoholsulfate zurückgedrängt; heute steht einem jährlichen Verbrauch von 1700 t Seifenflocken und -spänen ein Verbrauch von 4560 t *light duties* gegenüber.

Was die Haushaltstückseife und Schmierseife anbelangt, ging, wie bereits oben angedeutet, deren Verbrauch mit dem Aufkommen des Waschautomaten sehr stark zurück. An Stelle des Vorwaschens der Wäsche mit Stückseife und Schmierseife ist das maschinelle Vorwaschen mit geeigneten pulverförmigen, vorwiegend synthetischen Produkten getreten, die es erlauben, die Wäsche in trockenem Zustand der Waschmaschine zu übergeben, so daß die mühsame Vorbehandlung mit Bürste und Waschbrett oder das Einweichen über Nacht, wie das früher üblich war, hinfällig geworden ist.

Rohstoffe für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln

a) Grenzflächenaktive Stoffe

Die grenzflächenaktiven Verbindungen nehmen zweifellos den wichtigsten Platz unter den verschiedenen Komponenten eines Fertigwaschmittels ein. Während die Seife bis vor wenigen Jahrzehnten praktisch allein herrschend war, hat eine knapp zwanzigjährige Epoche der Forschung und Entwicklung, in der die heute so bedeutenden, ihrer Konstitution nach sehr heterogenen synthetischen oberflächenaktiven Verbindungsgruppen gefunden wurden, eine unerwartete Umwälzung gebracht. In diesem Zusammenhang sei auf die Publikation von W. HAGGE⁶ über die Entwicklung und Bedeutung der Industrie der grenzflächenaktiven Stoffe hingewiesen. Während für die Seifenherstellung pflanzliche und tierische Fette und Öle verwendet werden, die man durch alkalische Verseifung in die fettsauren Alkalisalze der allgemeinen Formel $R-COOME$ überführt, sind die modernen synthetischen Waschrohstoffe überwiegend Produkte der Erdölchemie.

Die chemischen Grundlagen zur Herstellung unserer heutigen Detergentien wurden keineswegs erst in den letzten Jahren geschaffen. Bereits im Jahr 1917 wurden von der IG-Farbenindustrie die Alkyl-naphthalinsulfonate in den Handel gebracht, deren Schwerkgewicht allerdings weniger im Wasch- als vielmehr im großen Netzvermögen lag. Als erste, auch kommerziell erfolgreiche Vertreter der grenzflächenaktiven Verbindungen für Waschzwecke dürfen die Fettalkoholsulfate angesprochen werden, die 1928 vor allem auf Grund von Arbeiten von BERTSCH und KLING bei der Böhme-Fettchemie entwickelt worden sind. 1929 erschienen die Monoglyceridsulfate auf dem Markt, gleichzeitig die Fettsäurekondensationsprodukte vom Typus der Igepone, 1930 die ersten Polyglykolkondensationsprodukte von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettaminen, 1933 die Alkylbenzolsulfonate, die heute eine so bedeutende Rolle spielen, im gleichen Jahr die Sulfobernsteinsäureester

und 1935 schließlich die Polyglykoläther von Alkylphenolen, die zusammen mit den Fettalkoholpolyglykoläthern die wichtigste Gruppe der modernen nichtionischen Detergentien darstellen (englisch: *nonionics*). Die überragende Bedeutung dieser seit längerer Zeit bekannten Typen oberflächenaktiver Verbindungen hat sich, sowohl was ihre Eigenschaften als auch ihre wirtschaftliche Herstellung betrifft, langsam herauskristallisiert, und man darf wohl behaupten, daß die Zeit vorbei ist, wo fast täglich neue Typen auf den Markt geworfen werden; andererseits aber wurden auf dem Gebiet der Fabrikations- und Anwendungstechnik sehr große Fortschritte erzielt⁷. So sind neuerdings gradkettige Olefine im Bereich von C_{12} bis C_{18} durch die Polymerisation von Äthylen nach dem Ziegler-Verfahren zugänglich geworden, Rohstoffe also, die sowohl waschtechnisch als auch hinsichtlich der Möglichkeit des biologischen Abbaus in Kläranlagen von größtem Interesse sind.

Auch in der Beschaffung genügender Mengen Benzol ist eine wesentliche Erleichterung eingetreten. Bis vor kurzem war man diesbezüglich auf die Kokereien angewiesen; in jüngster Zeit sind moderne Verfahren der Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Benzol und seinen Homologen in die Lücke gesprungen; in den USA wird schon die Hälfte des Benzols nach diesem neuen Verfahren fabriziert. Benzol bildet einen wichtigen Rohstoff zur Herstellung der Alkylbenzolsulfonate, welche die heute weitaus am meisten verwendeten Detergentien darstellen.

Was den Sulfonierungsprozeß anbelangt, ist durch Verwendung von SO_3 als Sulfonierungsmittel ebenfalls ein wichtiges Problem gelöst worden. Das SO_3 kann auf zweierlei Weise angewendet werden; entweder arbeitet man mit der stabilisierten flüssigen Form, aus der es für die Umsetzung mit der nötigen Vorsicht verdampft werden muß, oder man verwendet SO_3 -haltige Gase, wobei man das SO_3 nicht zuerst zu isolieren braucht; diese Möglichkeit ergibt sich z. B. im Zusammenhang mit der Schwefelsäurefabrikation⁸. Die SO_3 -Sulfonation bietet gegenüber der konventionellen Sulfonation bzw. Sulfatation mit Monohydrat und Oleum ganz wesentliche Vorteile; ein sehr wichtiges Problem, nämlich das der lästigen Abfallschwefelsäure, wurde damit gelöst. Die erhaltenen Produkte sind frei von freier Schwefelsäure, so daß bei der Neutralisation erheblich geringere Mengen an Na-Sulfat anfallen, die Endprodukte lassen sich also sehr salzarm gewinnen und sollen sowohl geruchlich wie hinsichtlich Farbe Vorteile zeigen.

Die Erfolge, die man mit der SO_3 -Sulfonierung erzielt hat, lassen erwarten, daß man diese Arbeitsweise in steigendem Maße auch für die Sulfatierung von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglykoläthern und Alkylphenolpolyglykoläthern anwenden wird.

⁶ W. HAGGE, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 63 (1961) 221.

⁷ J. AMENDE, Vortrag am Internationalen Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe in Köln 1960, Band I (S. 88), Verlag der Universitätsdruckerei Mainz.

⁸ A. DAVIDSOHN, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 86 (1960) 853.

Neben der heute umfangreichsten Detergentiengruppe, den Alkylbenzolsulfonaten, haben in den letzten Jahren die nichtionogenen Waschrohstoffe vom Typ der Polyglykoläther wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit zunehmende Bedeutung erlangt. Ihr Aufbau wird grundsätzlich gekennzeichnet durch den hydrophoben Rest und die variierbare Polyoxyäthylenkette, deren Hydratation zu einer mehr oder weniger großen Wasserlöslichkeit führt. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit geeigneten hydrophoben Ausgangsmaterialien. Grundsätzlich können alle organischen Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom mit Äthylenoxyd in Reaktion treten, d.h. äthoxyliert werden, wobei ein Hydroxyläthylderivat mit einem neuen aktiven Wasserstoffatom entsteht, so daß immer neue Äthoxylierungen eintreten können, unter Bildung von Polyoxyäthylenverbindungen.

Voraussetzung für die starke Entwicklung der *non-ionics* aber war ein modernes Verfahren für die wirtschaftliche Herstellung von Äthylenoxyd. Ein solches beruht auf der Direktoxydation von Äthylen unter Zuhilfenahme spezieller Katalysatoren. Dadurch ist die Großfabrikation der verschiedenen Oxäthylate wirtschaftlich möglich geworden, beispielsweise der Oxäthylate höherer aliphatischer Alkohole, von Nonylphenol, Oxo-Alkoholen usw.

Als weitere nichtionogene Waschrohstoffe sind neuerdings die Fettsäureamidoxäthylate, insbesondere die Oxäthylate von Fettsäure-monoäthanolamiden, als solche schon längst bekannt, wieder in den Vordergrund getreten. Auch die Mischkondensate von Propylenoxyd und Polyäthylenoxyd (*plurionics*) sind zu nennen, die grenzflächenaktive Stoffe mit geringer Schaumwirkung ergeben und sich deshalb zur Herstellung schaumarmer Waschmittel eignen.

Eine ordentliche Verbreitung haben schließlich in den letzten Jahren auch die Fettsäuremonoäthanolamide erfahren, die als Schaumverbesserer den Waschmitteln in geringer Menge beigelegt werden; sie besitzen allerdings keine oberflächenaktiven Eigenschaften im üblichen Sinne.

Trotz ihrem sehr heterogenen chemischen Aufbau zeigen die oberflächenaktiven Verbindungen stets dasselbe Grundprinzip. Sie enthalten eine hydrationsfähige hydrophile Gruppe, die wasseraffin ist, und einen wasserabweisenden, hydrophoben Teil in ihrem Molekül. Die hydrophilen Eigenschaften bewirken beispielsweise Carboxylgruppen (Seife), Sulfatgruppen (Fettalkoholsulfate), Sulfonatgruppen (Alkylbenzolsulfonate) und Äthersauerstoffbrücken (Oxyäthylate), während andererseits die Hydrophobie eine Eigenschaft aller Kohlenwasserstoffreste ist, seien sie aliphatischer oder zyklischer Natur.

Die Einteilung der oberflächenaktiven Verbindungen erfolgt üblicherweise in die drei Gruppen:

anionaktive Produkte,
kationaktive Produkte,
nichtionogene Produkte,

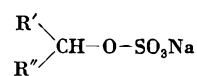
wobei die ersten beiden Gruppen Kolloidelektrolyte, die dritte Gruppe hingegen Micellkolloide darstellen. Eigentlich wären als vierte Gruppe noch die amphoteren Verbindungen von der Art der Ampholytseifen aufzuführen, die in wässriger Lösung derart ionisiert sind, daß sie den Bedingungen der Lösung entsprechend entweder anionaktive (in alkalischer Lösung) oder kationaktive (in saurerer Lösung) Eigenschaften aufweisen; die Konzentration der Anionen bzw. Kationen ist also durch den pH-Wert der Lösung gegeben. Die Ampholytseifen eignen sich sehr gut als Körperreinigungsmittel mit einem hohen Schmutztragevermögen; ihr spezifisches Anwendungsgebiet liegt jedoch dort, wo gleichzeitig ein Desinfektionseffekt gewünscht wird, beispielsweise bei der Händedesinfektion. Ampholytseifen sind farb- und geruchlos, ungiftig, nicht-hautreizend und unbegrenzt haltbar. Gegenüber den kationaktiven Verbindungen vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen zeigen die Ampholytseifen den Vorteil, daß sie keine Eiweißfällungen ergeben.

Verbrauchsmäßig stehen die anionaktiven Verbindungen, zu denen übrigens auch die Seife zählt, mit Abstand an der Spitze. Die kationaktiven Produkte spielen als Waschmittel praktisch keine Rolle, sie werden jedoch auf Spezialgebieten eingesetzt, beispielsweise in der Textil- und Ledergerberei oder dort, wo sie in Reinigungsprozessen dank ihrer bakteriziden und germiziden Eigenschaften, deren Entdeckung wir DOMAGK verdanken, hygienische Forderungen zu erfüllen haben; eine Einschränkung ihres Einsatzes auf dem Waschmittelsektor ist durch die Tatsache bedingt, daß sie mit anionaktiven Verbindungen schwerlösliche Salze geben und somit nicht kombinierbar sind. Mit nichtionogenen Stoffen lassen sie sich dagegen gut kombinieren.

Wir wollen nachfolgend einige Beispiele wichtiger Vertreter der obenerwähnten Detergentiengruppen herausgreifen.

Anionaktive oberflächenaktive Verbindungen

Fettalkoholsulfate. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Na-Salz des Schwefelsäureesters des Cocosfett- bzw. Lauryl-Alkohols ($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$), das die Basis bewährter Feinwaschmittel bildet. Auch die Ester sekundärer Alkohole vom Typ des Teepols



spielen eine gewisse Rolle auf dem Reinigungsmittelsektor, erreichen aber die Wascheigenschaften des Lauryltyps nicht. Man erhält sie durch Anlagerung von Schwefelsäure an die Doppelbindungen von Olefinen, die aus Erdöl hergestellt werden.

Wachsende Bedeutung gewinnen in neuerer Zeit die *Schwefelsäureester der Oxäthylate* von aliphatischen Alkoholen und Alkylphenolen

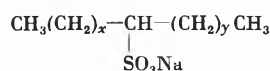


sie sollen ein gutes Kalkseifendispergiervermögen aufweisen, was bei Anwesenheit von Seife unter Umständen wünschbar ist.

Zur Gruppe der anionaktiven Körper gehören ferner die *Ester der Fettsäurealkylolamide*, beispielsweise des Äthanolamids



sowie die *Alkylsulfonate* vom Typ der Mersolate



die durch Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffen und anschließender Verseifung gewonnen werden; während des letzten Weltkrieges haben sie eine wichtige Rolle gespielt, heute ist ihr Einsatz beschränkt.

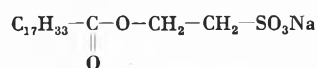
Die heute bedeutendsten Vertreter der anionaktiven Detergentien sind zweifellos die *Alkylarylsulfonate* von der allgemeinen Formel $R-Ar-SO_3$, wobei seit etwa acht Jahren an erster Stelle das Tetrapropylbenzolsulfonat steht, welches die Hauptkomponente der meisten *heavy duties* darstellt.

Propylengas, das bei der Erdölcrackung anfällt, wird katalytisch zum Tetrapropyl (Dodecyl) polymerisiert und unter der katalytischen Wirkung von beispielsweise Fluorwasserstoff mit Benzol zum Dodecylbenzol umgesetzt. Durch anschließende Sulfonierung, sei es mit Schwefelsäure oder SO_3 -Gas und Neutralisation, gelangt man zum fertigen Waschrohstoff, einem Gemisch von *o*- und *p*-Dodecyl- bzw. Tetrapropylbenzolsulfonat von der Formel

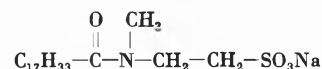


Auf Grund der enormen Verbrauchsmengen sind Großbetriebe zur kontinuierlichen, vollautomatischen Fabrikation übergegangen.

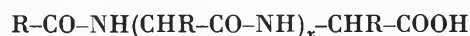
Fettsäurekondensationsprodukte sind vornehmlich Alkylsulfonate mit endständiger Sulfonsäuregruppe, wobei sie sich von den Fettsäuren derart ableiten, daß die Maskierung der Carboxylgruppe in den meisten Fällen durch Veresterung oder Amidierung erfolgt. Die klassischen Vertreter dieser Gruppe sind die Igepone. Igepon A z. B., besonders geeignet als Wollwaschmittel, ist ein Fettsäurekondensationsprodukt aus Fettsäurechlorid und Oxyäthylsulfosäure ($HO-CH_2-CH_2-SO_3H$) und hat die Formel



während das Igepon T aus Ölsäurechlorid und Na-Methyltaurid ($CH_3-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na$) gewonnen wird und folgende Formel hat:



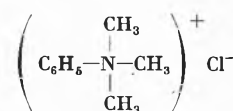
Eiweiß-Fettsäurekondensationsprodukte vom Typ der Lamepone, z. B.



haben nur beschränkte Bedeutung erlangt.

Kationaktive Verbindungen

Wie bereits früher erwähnt, können diese Produkte nicht zu den synthetischen Waschmitteln im engeren Sinn gezählt werden. Chemisch leiten sie sich von den quaternären Ammoniumsalzen ab, bei denen der Wasserstoff durch Alkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist, wie z. B. beim Trimethylphenylammoniumchlorid



Nach J. PH. VALLÉE sind die bakteriziden und bakteriostatischen Eigenschaften dieser Verbindungen dem Cl^- bzw. Br^- zu verdanken⁹.

Nichtionogene Produkte

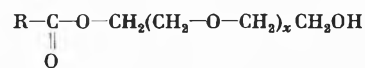
Diese Gruppe synthetischer waschaktiver Rohstoffe, bei der es sich vorwiegend um Kondensationsprodukte mit Äthylenoxyd handelt, hat sich in den letzten Jahren für verschiedene Einsatzzwecke rasch durchgesetzt. Es sind meist zähflüssige bis wachsartige Substanzen, deren Eigenschaften entsprechend der Äthylenoxyd-Kettenlänge sehr variabel sind.

Wichtige Vertreter dieser Art Detergentien sind die

Fettalkoholpolyglykoläther, also Anlagerungsprodukte von mehr oder weniger Äthylenoxyd an Fettalkohole:



Fettsäurepolyglykolester



sind in Waschmitteln weniger gebräuchlich, da sie gegenüber alkalischen Laugen eine beschränkte Beständigkeit aufweisen.

Die *Alkylphenolpolyglykoläther* hingegen, besonders die Nonylphenoloxäthylate, von der Formel



schieben sich je länger je mehr in den Vordergrund. Während solche, die nur wenige (zwei bis vier) Äthylenoxydgruppen enthalten, noch ausgesprochen öllöslich

⁹ J. PH. VALLÉE, Vortrag V. 1961 an der Sitzung des Chemisch-Technischen Arbeitsausschusses des Verbandes Deutscher Seifenfabrikanten und der Ausschüsse VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Rothenburg ob der Tauber.

sind oder gerade an der untern Grenze der Wasserlöslichkeit liegen, sind solche, die mit höhern Mengen Äthylenoxyd kondensiert sind, ausgesprochene Netz- und Dispergiermittel. Mit mehr als 20 Mol Äthylenoxyd kondensierte Alkylphenole zieht man neuerdings gerne für die Herstellung pulverförmiger Waschmittel heran; die häufigst verwendeten Typen liegen jedoch im Kondensationsbereich von 8 bis 12.

Noch vor wenigen Jahren setzte man große Hoffnungen auf Zuckerester als waschaktive Stoffe. Nach amerikanischen Angaben werden die Fettsäureester so hergestellt, daß man Zucker und Fettsäure-Methylester in Anwesenheit von Dimethylformamid und Kaliumcarbonat unter bestimmten Bedingungen mischt. Die erhaltenen Zuckerester, die feste Körper darstellen, ergeben eine kräftige Erniedrigung der Oberflächenspannung. Die kurzkettigen Fettsäureester zeigen gutes Schaumvermögen, das bei länger-kettigen rasch abfällt. Diese Stoffe haben zweifellos den großen Vorteil, geruchlos, geschmacklos, nichtreizend und biologisch leicht abbaubar zu sein. Sie haben jedoch sowohl aus preislichen wie auch waschtechnischen Gründen nicht Eingang in die üblichen Waschmittel gefunden, hingegen eignen sie sich wegen ihrer Unschädlichkeit vor allem in der Nahrungsmittelindustrie zum Waschen von Früchten, Gemüse, Maschinen usw.

Als weitere Vertreter nichtionogener waschaktiver Verbindungen haben die *Tallölpolyglykolester* Eingang in den Waschmittelsektor gefunden. Der hydrophobe Teil besteht hier aus einem Gemisch von Harzsäuren, die mit der Abietinsäure zusammenhängen, und von Fettsäuren, die sich von der Ölsäure ableiten lassen. Durch Oxäthylierung gelangt man zu Waschrohstoffen, die zur Herstellung schaumarmer Waschmittel geeignet sind.

b) Builders

In ihren Gesamteigenschaften als Waschmittel steht die Seife auch heute noch an erster Stelle. Wohl ist sie in Teileigenschaften, wie z. B. im Netz- und Dispergiervermögen, von synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen überholt worden, nicht erreicht hingegen in ihrer ausgezeichneten Waschkraft, ihrem hohen Schmutztragevermögen und ihrer günstigen Beeinflussung des Griffes der gewaschenen Textilien. Das ist denn auch der Grund dafür, daß Großwäschereien (gewerbliche Wäschereien, Spitäler, Anstalten) in allen Ländern zum weitaus größten Teil den eigentlichen Waschprozeß auch heute noch mit Seifenprodukten durchführen.

Aus den Qualitätsmängeln synthetischer Waschrohstoffe im Vergleich zu Seife ergeben sich die Eigenschaften, über welche die *builders* verfügen müssen, um den Detergentien den geforderten Gebrauchswert zu verleihen; unter *builders* versteht man also Stoffe, welche den synthetischen Waschrohstoffen beigelegt werden, um deren Wascheigenschaften zu erhöhen und zu verbreitern. Einzelne dieser Zusätze, so vor allem die polymeren Phosphate, sind auch in Seifenwaschpulvern ent-

halten. Sie dienen hier aber in erster Linie der Wasserenthärtung.

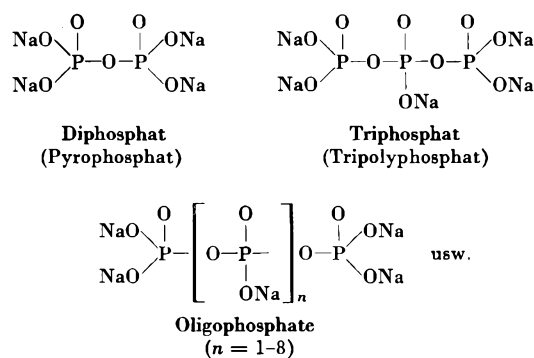
Schon die Tatsache, daß Seife in wäßriger Lösung hydrolysiert, während die meisten synthetischen oberflächenaktiven Verbindungen als Salze starker Säuren dies nicht tun, ergibt in der Regel die Notwendigkeit, sie mit Alkalien zu kombinieren, da ein alkalisches pH die Wasch- und Reinigungsvorgänge eindeutig fördert.

Im weitem bildet das hohe Dispergiervermögen und das dadurch bedingte Wiederaufziehen des abgelösten Schmutzes oft überraschend schwierige Probleme. Um dieses Wiederaufziehen des Schmutzes und damit ein Vergrauen der Fasern (Resorption, Redeposition) zu verhindern, macht man sich die Kolloideigenschaften der Carboxy-Methylcellulose (CMC) zunutze; diese ist heute praktisch in allen synthetischen Waschmitteln in einer Menge von 1 bis 2% enthalten.

Eine weitere Folge der anwendungstechnischen Arbeiten über die Verwertung grenzflächenaktiver Verbindungen ist der Einsatz der kondensierten (anhydrischen) Phosphate; sie stellen die wichtigsten *builders* unserer heutigen synthetischen Waschmittel dar und sind in den Handelsprodukten zu 15 bis 50% enthalten.

Kondensierte Phosphate

Der Begriff «kondensierte Phosphate»¹⁰ umfaßt nach THILO die zyklischen Metaphosphate, die linearen Polyphosphate und die vernetzten Polyphosphate (Ultra-phosphate). Alle kondensierten Phosphate sind aus einer mehr oder weniger großen Zahl von PO_4 -Tetraedern aufgebaut, die über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind, z. B.:



Polyphosphate mit kettenförmigen Anionen können Kondensationsgrade von 1 bis etwa 1 Million aufweisen.

Um 1930 herum wurde in den USA die wissenschaftliche Grundlage für die Anwendung kondensierter Phosphate geschaffen. R. E. HALL und Mitarbeiter fanden, daß Ca-, Mg- und andere Kationen durch «Hexamethaphosphat», wie das Produkt damals irrtümlicherweise genannt wurde, so stark komplex gebunden werden, daß sie nicht mehr nachweisbar sind und beispielsweise von

¹⁰ H. RUDY, *Altes und Neues über kondensierte Phosphate*, 93 Seiten, herausgegeben von der Firma Joh. A. Benkiser, Ludwigshafen 1960.

Carbonationen, Fettsäureionen usw. nicht mehr ausgefällt werden. Die Amerikaner haben sich aber darauf beschränkt, diese «Hexamethaphosphate» als Wasserenthärtungsmittel zu empfehlen. Der Einbau kondensierter Phosphate in die Waschmittel erfolgte erst später, und zwar vor allem auf Grund der umfangreichen Arbeiten von O. LIND (Lind-Patente der Firma Henkel, Düsseldorf¹¹) im Jahre 1933. Damit war der Anfang gegeben zu der heute großtechnischen Produktion kondensierter Phosphate auf dem Waschmittelsektor, wobei als Hauptvertreter Pyrophosphat, Tripolyphosphat und für speziellere Zwecke auch langkettige Kondensate von der Art des Grahamsalzes zu nennen sind. Der Weltverbrauch an kondensierten Phosphaten wird für das Jahr 1959 auf rund eine Million Tonnen geschätzt.

Für die pulverförmigen Waschmittel kommen fast ausschließlich die Na-Salze der kondensierten Phosphate zur Anwendung. Die Kalisalze dürften jedoch mit dem Aufkommen flüssiger Waschmittel an Bedeutung gewinnen, da sie wesentlich löslicher sind und entsprechend höhere Lösungskonzentrationen ermöglichen.

Alle technisch hergestellten kondensierten Phosphate fallen primär in kristallwasserfreier Form an. Sie sind mehr oder weniger hygroskopisch, wobei weniger die Wasseraufnahme als solche stört als vielmehr das Zusammenbacken; bei Pyro- und Tripolyphosphat tritt diese Erscheinung praktisch nicht auf, was weitgehend ihren großen Einsatz ermöglicht hat.

Wie wir bereits gesehen haben, ist die hervorragendste Eigenschaft der kondensierten Phosphate für waschtechnische Zwecke ihre Fähigkeit, Ca- und Mg-Ionen komplex zu binden, so daß man damit die Unschädlichmachung der Härtebildner des Wassers erreicht. Dieser Vorgang ist also grundsätzlich verschieden von der Wasserenthärtung durch Ausfällung mit Soda, Trinatrium-*ortho*-phosphat usw., wie dies früher allgemein üblich war. Die kondensierten Phosphate haben sogar die Fähigkeit, Niederschläge von Kalkseife und Ca-Carbonat wieder aufzulösen, und zwar in zunehmendem Maße mit der Kettenlänge.

Zur Enthärtung von 1 Liter Wasser mit einer Härte von beispielsweise 18 französischen Härtegraden (= 10 deutschen) sind notwendig: etwa 7,0 g Pyrophosphat, 1,9 g Tripolyphosphat oder 1,0 g Grahamsalz.

Der Einsatz kondensierter Phosphate ist keineswegs einheitlich; in der Schweiz, wie übrigens auch in den USA, wird vornehmlich Tripolyphosphat verwendet, während in andern Ländern neben Tripolyphosphat auch Pyrophosphat in größeren Mengen zur Anwendung gelangt.

Im heutigen Zeitalter des Waschautomaten und der damit verbundenen Vereinfachungsbestrebungen im Waschprozeß sind die polymeren Phosphate sowohl aus Seifen- wie aus synthetischen Waschmitteln nicht mehr

wegzudenken. Bei genügendem Gehalt derselben an geeigneten kondensierten Phosphaten ist es ohne weiteres möglich, selbst in kalkreichem Wasser zu einer praktisch kalkfreien Wäsche zu kommen.

Außer der Verhütung von Kalkinkrustationen haben die kondensierten Phosphate in gewissem Grade auch die Fähigkeit, die Adsorption anderer unerwünschter Komponenten an die Faser zu verhindern, indem sie in Kombination mit waschaktiven Substanzen dispersions- und emulsionsstabilisierend wirken, also eine Verbesserung des Schmutztragevermögens ergeben. Was die emulsionsstabilisierende Wirkung anbelangt, verläuft diese übrigens eigenartigerweise gerade umgekehrt wie das Kalkbindevermögen, d. h. bei hochkondensierten Phosphaten ist es sehr gering, ganz beträchtlich hingegen bei Tripoly- bzw. Pyrophosphat.

Einen wesentlichen Faktor bei der Verwendung der kondensierten Phosphate spielt deren Stabilität. Es soll weder beim Lagern noch beim Sprühen¹² (Herstellung von Waschpulvern nach dem Sprühverfahren) eine namhafte Zersetzung eintreten. Bekanntlich können die kondensierten Phosphate durch Einwirkung von Wasser über verschiedene Zwischenstufen wieder in das ursprüngliche *ortho*-Phosphat zurückverwandelt werden. Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse hängt von verschiedenen Faktoren ab, vor allem vom pH-Wert und der Temperatur der Lösung. THILO und Mitarbeiter haben festgestellt, daß die Aufspaltung in nicht zu saurem Medium stets vom Ende der Kette aus erfolgt, in stärker saurem Medium aber auch im Innern der Kette. Am beständigsten sind Lösungen kondensierter Phosphate im pH-Bereich von 7 bis 10.

Neben den kondensierten Phosphaten, die wir wegen ihrer überragenden Bedeutung vorweggenommen haben, zählen noch eine Reihe anderer anorganischer Elektrolyte zu den *builders*, welche die Wirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln günstig beeinflussen und auch praktisch verwendet werden. Es handelt sich um einfach aufgebaute Salze, wie Soda, Silikate, Bicarbonat, *ortho*-Phosphate usw.

Soda dient vornehmlich der alkalischen Einstellung der Waschmittel, wodurch allgemein eine Waschkraftserhöhung erreicht wird. Seit dem Großeinsatz der kondensierten Phosphate ist aber der Sodaverbrauch sehr stark zurückgegangen.

Silikate, hauptsächlich in Form von Wasserglas eingearbeitet, erhöhen die Korrosionsfestigkeit der Waschmittel gegenüber Metallen (vor allem Aluminium) und verhindern die Vergilbung der Gewebe durch eisenhaltiges Wasser; der Gehalt der Waschpulver an Silikaten liegt bei 4 bis 8%.

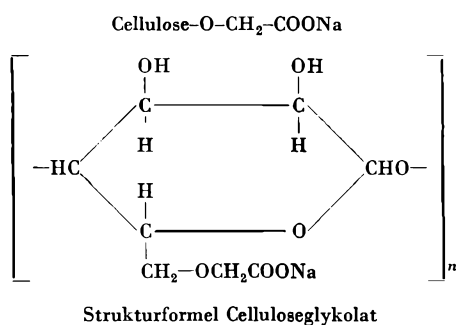
Orthophosphate spielen als *builders* in Waschpulvern keine nennenswerte Rolle, hingegen wird z. B. Trinatriumphosphat für Reinigungsmittel aller Art noch oft verwendet.

¹¹ DRP 752462 (1933) und 757891 (1933). – Schweiz. Pat. 179075 (1935) und 179414 (1935). – Amer. Pat. 2141189 (1938) und 2396278 (1946).

¹² O. PFRENGLE, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 61 (1959) 934.

Carboxy-Methyl-Cellulose (abgekürzt CMC)

Von den organischen *builders* nimmt das Na-Salz der Carboxy-Methyl-Cellulose¹³ oder Celluloseglykolat einen wichtigen Platz ein.

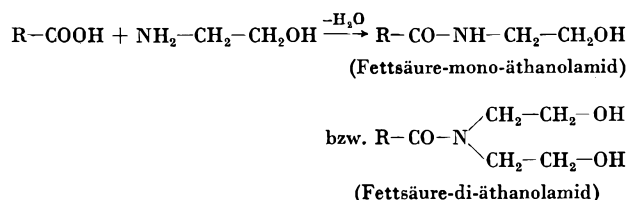


Die Handelsprodukte weisen Polymerisationsgrade (n = Anzahl der Glucosereste) von 50 bis 600 auf.

Diese Celluloseglykolate wirken beim Waschprozeß einerseits als Schutzkolloide auf die abgelösten Schmutzteile und machen damit waschaktive Substanz frei für die Schmutzablösung, andererseits wird die Carboxy-Methyl-Cellulose von der Cellulosefaser adsorbiert und verhindert damit eine Wiederablagerung der dispergierten Schmutzteile auf und in die Faser; diese beiden Wirkungen bezeichnet man als Schmutztragevermögen.

Ebenfalls zu den organischen *builders*, die große Verbreitung gefunden haben, zählen die *Fettsäure-Alkylolamide*¹⁴. Auch diese haben die Aufgabe, den Detergentien verbesserte Eigenschaften zu verleihen, beispielsweise deren starke Entfettungs- und Korrosionswirkung zu vermindern, die Hautverträglichkeit und das Schmutztragevermögen zu erhöhen, vor allem aber in Waschlauge stabile Schaumverhältnisse zu schaffen; im fernern sollen sie eine gute kalkseifendispersierende Wirkung aufweisen.

Die Fettsäurealkylolamide, welche heute von Bedeutung sind, sind Kondensationsprodukte einer aliphatischen Säure von mittlerer bis höherer Kettenlänge mit einem Aminoalkohol, z. B.



Die Alkylolamide sind in reinem Wasser kaum löslich. Durch ihren besondern chemischen Aufbau (CON-Gruppe, endständiges Hydroxyl) sind sie jedoch in der

Lage, sich an andere Substanzen anzulagern und sich auf diese Weise gewissermaßen in deren Lösung hineinzuschmuggeln; oberflächenaktive Verbindungen mit ihrem ausgeprägten Dipolcharakter sind hierfür besonders geeignet. Die meistgebrauchten Alkylolamide zur Schaumstabilisation sind die Mono- und Di-Alkylolamide, die sich von der Laurin- und Myristinsäure ableiten.

c) Spezielle Zusätze

Bleichmittel. Bei beschmutzter Wäsche haben wir zu unterscheiden zwischen eigentlichem Schmutz¹⁵ und Flecken. Ersterer besteht vornehmlich aus Staub, Ruß, Fettsäuren, Fetten und Eiweiß, während die üblichsten Flecken Rückstände von Fruchtsäften, Wein, Kakao usw. darstellen, also farbstoffhaltig und mit Waschmitteln allein meist nicht entfernbar sind. Um beim Waschen gleichzeitig auch die Flecken zu entfernen, werden den Waschmitteln bleichende Zusätze beigelegt und zwar fast ausschließlich in Form von Perborat (Naperborat) das durchschnittlich 10% Aktivsauerstoff enthält; die handelsüblichen Waschmittel enthalten rund 8 bis 15% davon.

Da chemisch reines Perborat leicht zersetzlich ist, kann es nur in Anwesenheit eines Stabilisators verwendet werden, wofür sich Mg-Silikat ausgezeichnet eignet. Man geht in der Stabilisation in der Regel so weit, daß die Sauerstoffabgabe bei etwa 70°C beginnt, um sich mit steigender Temperatur zu beschleunigen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Bleichwirkung am wirksamsten ist, wenn nach Beendigung des Kochprozesses noch rund ein Drittel des Perborats unzersetzt in der Waschlauge erhalten geblieben ist.

Aber nicht nur hinsichtlich der Bleichwirkung spielt die Stabilisation eine große Rolle, sie ist gleichzeitig auch ausschlaggebend für die Schonung des Waschgutes¹⁶. Bei guter Stabilisation (vernünftige Perboratkonzentration vorausgesetzt), wird beispielsweise die Cellulosefaser nur unmerklich angegriffen, während bei zu geringer Stabilisation ziemlich rasch chemische Angriffe erfolgen in Form von Aufspaltungen der Cellulosefadenmoleküle, was durch die Bestimmung des Polymerisationsgrades leicht nachweisbar ist¹⁷.

Besonders intensive chemische Angriffe durch die Sauerstoffbleichmittel erfolgen bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen, wie Eisen und Kupfer (Waschmaschinenmetalle, Rohmaterialverunreinigung usw.), die eine sehr schnelle katalytische Zersetzung des Perborats bewirken¹⁸. Man ist deshalb in neuerer Zeit dazu übergegangen, den perborathaltigen Waschmitteln Komplexsalzbildner beizufügen; am gebräuchlichsten sind

¹³ J. STAWITZ, *Erdöl u. Kohle* 4 (1951) 272, und *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 82 (1956) 75. J. STAWITZ, W. KLAUS und H. KRÄMER, *Kolloid-Z.* 155 (1957) 131. J. STAWITZ, W. KLAUS und P. HÖPFNER, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 60 (1958) 94. J. STAWITZ und P. HÖPFNER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 84 (1958) 711 und 86 (1960) 51.
¹⁴ H. HOFFMANN, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 83 (1957) 961.

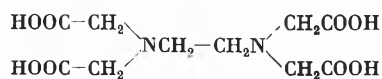
¹⁵ H. GÖTTE, *Melliand Textilber.* 34 (1953) 754. O. OLDENROTH, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 61 (1959) 1142.

¹⁶ E. JAAG, *Schweiz. Chemiker-Ztg.* 29 (1946) 307 und *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1954, 442.

¹⁷ O. EISENHUT, *J. prakt. Chem.* 157 (1941) 338 und *Melliand Textilber.* 22 (1941) 424. E. JAAG, *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.* 37 (1946) 76.

¹⁸ O. OLDENROTH, *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1956, 198.

Zusätze von 0,3 bis 0,5 % von Na-Salzen der Äthylendiamintetraessigsäure¹⁹, für die heute allgemein die Abkürzung des englischen Namens EDTA verwendet wird:



Äthylendiamintetraessigsäure

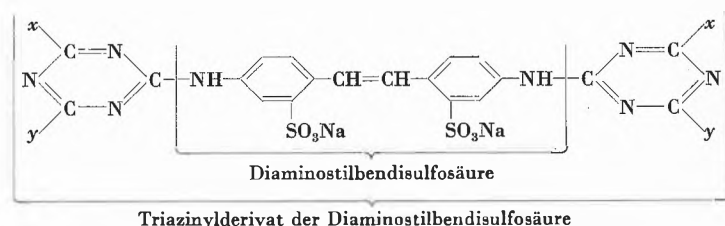
Derartige Stoffe sind außerordentlich geeignet, Katalyschäden durch aktiven Sauerstoff wirkungsvoll zu verhindern, da Metallspuren, die in der Waschlauge vorhanden sein können, in komplexer Form fest gebunden werden.

Optische Aufheller. Diese bewirken durch Reflexion blauen Lichtes, besser gesagt durch Blaufluoreszenz, eine subjektive Beeinflussung des Weißgrades der Wäsche bei Anwesenheit ultravioletten Lichtes, vor allem also bei Tageslicht. Um der Wäsche ein weißeres Aussehen zu verleihen, wurde früher die sogenannte Wäschebläue verwendet, z.B. Ultramarin. Hier wurde also der Eindruck von Weiß durch eine subtraktive Farbmischung hervorgerufen, wobei aber zu beachten ist, daß der Gesamtbetrag an reflektiertem Licht verringert wurde, es trat also eine Helligkeitsverminderung ein, die bis zu einer Grautönung führen konnte. Im Gegensatz dazu sind die optischen Aufheller farblose Verbindungen, die wie Farbstoffe auf die Faser aufziehen und die Eigenschaft haben, einen Teil des eingestrahnten kurzwelligen ultravioletten Lichtes zu solchem von längerer Wellenlänge umzuwandeln und dabei den Absolutbetrag an reflektiertem sichtbarem Licht zu erhöhen²⁰. Die optischen Aufheller absorbieren hauptsächlich im unsichtbaren ultravioletten Licht und verwandeln die Energie dieser absorbierten Strahlen größtenteils in blaues Licht.

Zum erstenmal wurden optische Aufheller im Jahre 1944 von der Seifenfabrik Schnyder (Biel) auf dem Waschmittelsektor eingesetzt; sie erlebten seither in aller Welt einen unerwarteten Aufschwung, sind heute in fast sämtlichen Waschmitteln zugegen und entsprechen wertmäßig einem jährlichen Umsatz von schätzungsweise 150 Millionen Franken.

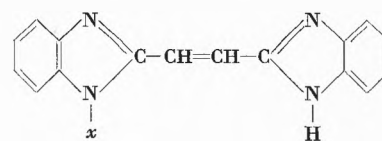
Die Chemie der optischen Aufheller ist recht vielseitig und nicht weniger ihre Anwendungsgebiete. Wir wollen nachfolgend drei der wichtigsten Gruppen herausgreifen.

Gruppe 1: Triazinyllderivate der Diaminostilbendisulfosäure, von der allgemeinen Formel



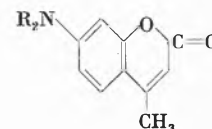
wobei z.B. x ein Anilin- und y ein Äthanolaminrest sein kann. Diese Aufhellergruppe zieht spezifisch auf Baumwolle, zeigt hohe Akkumulierungswirkung, hat aber wenig Woll- und Polyamidaffinität.

Gruppe 2: Benzimidazole, von der allgemeinen Formel



wobei x beispielsweise $-\text{CH}_3$ sein und H auch durch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ substituiert sein kann. Hier handelt es sich um schwerlösliche Produkte, die den Waschmitteln vorwiegend in angeteigter Form einverleibt werden. Sie zeigen gutes Ziehvermögen auf Baumwolle, Polyamidfasern sowie auch auf kunstharzausgerüstete Textilien. Ähnlich verhalten sich übrigens auch die Stilben-triazole. Die Aufheller dieser Gruppe zeichnen sich durch ihre hohe Chlorfestigkeit aus, was z.B. in den USA und andern Ländern, wo zum Waschen sehr oft Aktivchlor verwendet wird, von großer Wichtigkeit ist.

Gruppe 3: Aminocumarine. Diese stellen eine Aufhellergruppe dar, die zur Baumwolle praktisch keine Affinität aufweist, hingegen eine sehr gute zu Polyamid-, Woll- und Acetatfasern. Sie weisen folgende Konstitution auf, wobei R meist eine Methyl- oder Äthylgruppe darstellt:



Neben der Aufhellerwirkung für weiße Textilien haben die optischen Aufheller auch die Eigenschaft, die Farben von Buntwäsche zu beleben und, wenigstens teilweise, dem Substrat in Form von Stückseife, Seifenflocken, Waschpulver usw. eine hellere Farbe zu verleihen.

Fertigprodukte

Auf die Reinseifenprodukte, wie Stückseife, Schmierseife und Seifenflocken, wollen wir nicht näher eintreten, ihre Eigenschaften sind hinreichend bekannt. Was die Feinseifen (Toiletteseifen) anbelangt, ist immerhin die Tatsache erwähnenswert, daß auch hier bereits Produkte auf synthetischer Basis auf dem Markt sind. Bezüglich

¹⁹ B. WERDELMANN, *Wäscherei-Techn. u. -Chem.* 1956, 465. O. SCHMIDT, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 81 (1955) 756.

²⁰ E. C. CASPAR, *Textil-Rdsch.* 8 (1953) 22. - *Ciba-Rdsch.* Nr. 152. - H. HÄUSERMANN und R. KELLER, *Textil-Rdsch.* 16 (1961) 176. - R. S. LONG, *Proceedings of the Perkin Centennials 1956*. - D. A. W. ADAMS, *J. Soc. Dyers Col.* 75 (1959) 22. - F. G. VILLAUME, *J. Amer. Oil-Chemist's Soc.* 35 (1958) 558. - A. E. SIEGRIST, *Soap Chem. Specialties* 23 (1955) 44.

Hautverträglichkeit haben sie den Vorteil, im Kontakt mit Wasser keine Hydroxylionen abzuspalten, wie das bei Seife der Fall ist. Im fernern bilden sie keine Kalkseife; im praktischen Gebrauch zeigt sich dies u. a. dadurch, daß Badewannen und Lavabos frei von lästigen Kalkseifenrändern bleiben.

Den Hauptanteil an der heutigen Waschmittelproduktion haben eindeutig die Waschpulver. Wir können sie in drei Gruppen unterteilen:

Waschpulver auf Seifenbasis,
Waschpulver auf synthetischer Basis,
gemischte Produkte.

Die *Waschpulver auf Seifenbasis* (zur Behandlung der Kochwäsche) spielen in der Schweiz, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, auch heute noch eine führende Rolle, weil sie bezüglich Waschkraft und Griff der Wäsche unübertroffen sind. Ihr ursprünglicher Schönheitsfehler, die Kalkempfindlichkeit, konnte durch den Einsatz der kondensierten Phosphate behoben werden. Im allgemeinen weisen sie einen Fettsäuregehalt von 30 bis 35% auf; die übrigen Komponenten sind kondensierte Phosphate, Silikate, andere Waschkalkalien, Perborat und Spezialzusätze, wie sie bereits oben erwähnt wurden.

Waschpulver auf synthetischer Basis sind je nach ihrem Anwendungsgebiet verschieden. Für Feinwäsche (Wolle, Seide, Kunstfasern) erweisen sich Fettalkoholsulfate und Fettsäurekondensationsprodukte als ganz besonders gut, während Alkylarylsulfonate oder gar nichtionogene Verbindungen wegen ihrer allzu großen Entfettungswirkung weniger geeignet sind. Für die Weißwäsche stehen jedoch die Alkylarylsulfonate (Tetrapropylbenzolsulfonat), vor allem aus preislichen Gründen, an der Spitze. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich derartige Waschmittel beim Waschen im Kochhafen oder in der Bottichwaschmaschine ohne weiteres anwenden lassen, in Trommelwaschmaschinen, d. h. dem Großteil der Waschautomaten, zeigen sie aber den Nachteil einer übermäßigen Schaumentwicklung, wobei Beschädigungen der Waschmaschine und Verminderung der Waschkraft die Folge sein können.

Aus diesem Grunde traten in der jüngsten Zeit die Vertreter der *gemischten Produkte*, die also sowohl Seife als auch synthetische Komponenten enthalten, mehr und mehr in den Vordergrund. Seife wirkt nämlich störend auf die Schaumbildung vieler synthetischer Waschrohstoffe, so daß sie gleichsam die Aufgabe einer Schaumbremse erfüllt, wobei allerdings zu bemerken ist, daß sich die Wascheigenschaften der beiden Einzelkomponenten nicht einfach addieren. Seife, wenn oft auch nur in kleinen Mengen, wird den synthetischen Waschmitteln aber auch beigelegt, um eine Verbesserung des Wäschegriffs zu erreichen. Schwachschäumende Waschmittel sind ferner auch herstellbar durch Verwendung von nichtionogenen Verbindungen, die einen niedrigen Oxäthylierungsgrad aufweisen.

Neben den eigentlichen Waschmitteln nehmen auch die *Waschhilfsmittel* einen wichtigen Platz ein. Zu diesen Produkten zählen vor allem die Einweich- bzw. Vorwaschmittel. Es zeigt sich praktisch immer wieder, daß eine geeignete Vorbehandlung der Wäsche vor dem eigentlichen Waschprozeß oft ausschlaggebend für ein gutes Endresultat ist. Für die Wäschevorbehandlung eignen sich Produkte auf synthetischer Basis ausgezeichnet, besonders, wenn es sich um fetthaltige Beschmutzungsarten handelt, und hierfür ganz besonders die nichtionogenen waschaktiven Verbindungen.

Auch für Einweich- und Vorwaschmittel mit ganz spezifischer Wirkung bieten die synthetischen Waschrohstoffe vielseitige Möglichkeiten; es sei in diesem Zusammenhang auf die Kombinationsmöglichkeit mit biologisch wirksamen Stoffen hingewiesen. Zur Entfernung hartnäckiger «eingebraunter» Eiweißflecken kommt man beispielsweise nur mit proteolytischen Fermenten zum Ziel. Diese werden aber durch Seife empfindlich gestört, nicht hingegen durch bestimmte synthetische waschaktive Verbindungen. Durch Kombination geeigneter synthetischer Waschrohstoffe mit Fermenten und Puffersubstanzen erhält man sehr wirksame Vorreinigungsmittel, die zudem sehr textilschonend sind²¹.

Ein weiteres großes Feld für den Einsatz oberflächenaktiver Verbindungen liegt auf dem Gebiet der allgemeinen Reinigung, insbesondere der Geschirr-Reinigung. Dank der ausgeprägten Eigenschaft solcher Verbindungen, vor allem der nichtionogenen, die Oberflächenspannung des Wassers auf ein Minimum herabzusetzen, sind sie als Geschirrspülmittel geradezu prädestiniert; das ablaufende Wasser läßt nur einen ganz dünnen Film auf dem Geschirr zurück, so daß dieses in kürzester Zeit trocknet, ohne sichtbare Kalkrückstände zu zeigen und einen schönen Glanz aufweisend.

Detergentien und Abwasser

Auch auf dem Gebiet der neuen waschaktiven Stoffe hat sich, wie erfahrungsgemäß bei vielen technischen und zivilisatorischen Neuerungen, gezeigt, daß sie nebst den unbestreitbar großen Vorteilen für den Verbraucher auch Nachteile für die weitere menschliche Umgebung mit sich bringen können. Diese Produkte haben in den letzten Jahren, vor allem im trockenen Sommer 1959, die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, als da und dort an Stauwehren und Schleusen Schaumbildungen, oft sogar ganze Schaumberge, beobachtet werden konnten. Es lag deshalb auf der Hand, die synthetischen Waschmittel für diese Erscheinung verantwortlich zu machen, die mit dem häuslichen Abwasser in unsere Bäche und Flüsse gelangen und von denen man weiß, daß sie Schaum erzeugen. Es steht aber schon heute fest, daß an diesen Mißständen nicht allein den Detergentien die Schuld zuzuschreiben ist; die tatsächlich vorhandenen Mengen sind für sich allein meist viel zu gering. Es handelt sich viel-

²¹ E. JAAG, *Chimia* 1 (1947) 57.

mehr um eine kombinierte Wirkung mit andern Stoffen des Abwassers. Während ein handelsübliches synthetisches Waschmittel in reinem Wasser erst bei einer Konzentration von etwa 10 mg/l einen haltbaren Schaum erzeugt, kann schon ein Gehalt von 0,3 mg/l zu intensiver Schaumbildung führen, wenn es sich um schmutziges Abwasser handelt. Es können also visuell ganz erhebliche Detergentienmengen vorgetäuscht werden; meist liegt die obere Grenze unter 1 mg waschaktiver Substanz pro Liter. Dort, wo Abwasser über eine biologische Kläranlage geht, treten unter Umständen besondere Probleme auf. In diesem Zusammenhang ist immerhin zu erwähnen, daß selbst sehr empfindliche Protozoen erst mit 10 bis 25 mg/l Tetrapropylenbenzolsulfonat eine Schädigung erleiden (wobei zu erwähnen ist, daß dieses Detergens eines der am schwersten abbaubaren darstellt), während eine Störung der Bakterien, die ja für die Reinigungskraft unserer Vorfluter und Kläranlagen von größter Wichtigkeit ist, erst bei einer Menge von 100 und mehr mg/l eintritt.

Wenn man also die Gegebenheiten der heutigen Verhältnisse leidenschaftslos betrachtet, so besteht mit der Anwendung von Detergentien sicherlich keine akute Gefahr, andererseits aber zweifellos die Verpflichtung, eine Verunreinigung der Vorfluter so weit wie möglich auszuschalten. Es gibt dazu verschiedene Wege: Einmal Verbesserungen in den Kläranlagen, um hier eine optimale Wirkung zu erzielen, beispielsweise durch Ausschäumen oder Flockung dieser Substanzen, oder den Abbaueffekt der biologischen Anlagen zu vergrößern, und zum andern, in einer Abänderung der Konstitution der jetzigen Detergentien zu Produkten, die leichter abbaubar sind. Wenn man die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen zusammenfaßt, so bestehen schon recht gute Aussichten, daß das Problem der Detergentien im Abwasser zu lösen ist, und zwar sowohl von seiten der Abwasseraufbereitung als auch von der Seite der Detergentien durch neue Synthesen.

Aus der Vielzahl der oberflächenaktiven Verbindungen interessieren besonders die Alkylarylsulfonate, weil sie gegenwärtig die meistgebrauchten Rohstoffe für die synthetischen Waschmittel darstellen, vor allem das Tetrapropylenbenzolsulfonat, das ausgerechnet zu jenen oberflächenaktiven Verbindungen zählt, die biologisch am schwersten abbaubar sind.

Umfassende Arbeiten von K. I. Bock²² haben gezeigt, daß wohl ein gewisser Abbau in der biologischen Abwasserreinigung erfolgt, der jedoch nicht an den der übrigen im Abwasser enthaltenen Bestandteile heranreicht. Er stellte fest, daß sich das Tetrapropylenbenzolsulfonat im normalen Belebtschlammprozeß zu etwa 30% aus dem Wasser entfernen läßt, daß aber nur 22% tatsächlich abgebaut werden, während die übrigen 8% mit dem Überschußschlamm in den Faulprozeß wan-

dern. Ein anderer Autor fand mit Tropfkörperanlagen Abbaudaten um 40 bis 50%. Eine Möglichkeit hat Professor McKINNEY gezeigt; er erhöhte die Schlammkonzentration von normal 3 g/l Trockensubstanz auf 8 bis 9 g/l, was natürlich beträchtliche Änderungen voraussetzt und einen erheblichen Mehraufwand erfordert. Er stellte dabei Abbauergebnisse von 80% fest.

Die Detergentien-Rohstoffindustrie arbeitet schon seit einiger Zeit außerordentlich intensiv an der Herstellung leichter abbaubarer Produkte. Der besonders schwierige Abbau des Tetrapropylenbenzolsulfonates wird der stark verzweigten Struktur der Alkylkette zugeschrieben. Wird diese ersetzt durch gradkettiges Olefin, so erfolgt der Abbau bereits wesentlich leichter; es wurden im Belebtschlammverfahren Abbaugrade von 55 bis 60% festgestellt. Produkte dieses Typus stehen zurzeit in den für den Ersatz des Tetrapropylenbenzolsulfonates erforderlichen Mengen noch nicht zur Verfügung; es ist jedoch damit zu rechnen, daß sie in absehbarer Zeit auf den Markt kommen werden.

Keine Schwierigkeiten bezüglich Abwasser bieten die Seifen, die Fettalkoholsulfate und die Fettsäurekondensationsprodukte. Eine Zwischenstellung nehmen die nichtionogenen Produkte ein: Am hartnäckigsten unter ihnen verhalten sich die Nonylphenoladdukte mit einer langen Polyglykolkette, während die Vertreter mit nur wenigen Äthylenoxydgruppen günstiger liegen.

Tabelle 5: Verbrauch an waschaktiven Substanzen berechnet auf 100prozentige Ware in der Schweiz pro 1959

Seifenprodukte (berechnet als Fettsäure)	13 250 t
Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel	4 428 t

Die synthetischen Produkte lassen sich folgendermaßen unterteilen:

	Total	FAS	AAS	n-WAS
<i>Heavy duties</i>	1661 t	240 t	1270 t	151 t
<i>Light duties</i>	1368 t	888 t	480 t	—
Flüssige und Pasten	552 t	184 t	184 t	184 t
Einweich- und Vorwaschmittel	483 t	—	400 t	83 t
Waschhilfsmittel	66 t	—	33 t	33 t
Scheuerpulver usw.	298 t	—	270 t	28 t
Total	4428 t	1312 t	2637 t	479 t

Die Zahlen der zweiten, dritten und vierten Kolonne stellen lediglich Richtzahlen dar; sie wurden berechnet auf Grund zahlreicher Analysen handelsüblicher Produkte und bezogen auf die gegenwärtig am meisten gebrauchten synthetischen waschaktiven Substanzen, nämlich die Fettalkoholsulfate (FAS), die Alkylarylsulfonate (AAS), deren wichtigster Vertreter das Tetrapropylenbenzolsulfonat darstellt, und schließlich die nichtionogenen oberflächenaktiven Verbindungen (n-WAS).

Von den total 4428 t synthetischer Waschrrohstoffe entfallen somit rund 30% auf Fettalkoholsulfate, 60% auf Alkylarylsulfonate und etwa 10% auf nichtionogene Produkte; eventuelle Fettsäurekondensationsprodukte sind in den Zahlen für FAS eingeschlossen.

²² K. J. Bock, Vortrag am Internationalen Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe in Köln 1960, Band III (S. 282), Verlag der Universitätsdruckerei Mainz.

Wie wir bereits eingangs festgestellt haben, ist das Verhältnis im Verbrauch von Seifen- zu synthetischen Waschmitteln von Land zu Land verschieden. In Deutschland z. B., wo die Seifenwaschpulver weitgehend durch solche auf synthetischer Basis verdrängt worden sind, traten denn auch schon vor einem bis zwei Jahren die Hygieniker auf den Plan, um ihre Wünsche nach abbaubaren Detergentien anzubringen.

Es dürfte schließlich noch von Interesse sein, über die Verhältnisse in der Schweiz ein genaueres Bild zu erhalten. Darüber gibt Tabelle 5 Auskunft, die sich auf die früheren Tabellen 2 und 3 stützt.

Fassen wir in obiger Tabelle jene Waschröhstoffe zusammen, die hinsichtlich des Abbaus keine Schwierig-

keiten ergeben, nämlich die Seifen, berechnet als Fettsäuren (13250 t) und die Fettalkohole, inbegriffen Fettsäurekondensationsprodukte (1312 t), so kommen wir auf einen jährlichen Verbrauch von 14562 t, während der Verbrauch an den schwerabbaubaren Alkylarylsulfonaten (2637 t) und den nur teilweise abbaubaren *nonionics* (497 t) zusammen 3116 t beträgt, d. h. nicht einmal ganz einen Viertel der ersten Gruppe.

Wir sehen aus diesen Zahlen, daß in der Schweiz, gesamthaft betrachtet, die Detergentienfrage im Zusammenhang mit dem Wasser noch keineswegs als akute Gefahr bezeichnet werden kann, wenn auch zugegebenermaßen da und dort lokale Überkonzentrationen festgestellt werden können.