

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **81103326.5**

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 1/72, C 11 D 7/06**

⑳ Anmeldetag: **02.05.81**

③① Priorität: **12.05.80 DE 3018149**

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

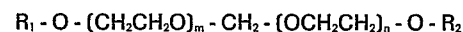
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81**
Patentblatt 81/48

⑦② Erfinder: **Grünert, geb. Hartleb, Margarete, Flotthelde 9,
D-4044 Kaarst 2 (DE)**
Erfinder: **Schmid, Karl Dr., Stifter Strasse 10,
D-4020 Mettmann (DE)**
Erfinder: **Tesmann, Holger, Dr., Vennstrasse 61,
D-4000 Düsseldorf-Urdenbach (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE**

⑤④ **Verwendung von Alkylpolyglykoethermischformale zur Schaumverhütung.**

⑤⑦ Alkylpolyglykoethermischformale der Formel



in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 2 bis 30 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

werden als Antischaummittel in alkalischen Reinigungsmitteln verwendet. Die alkalistabilen Mischformale werden den alkalischen Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l, bezogen auf die zur Anwendung kommende Lösung, zugesetzt. Die gut dispergierbaren Antischaummittel sind biologisch abbaubar.

Patentanmeldung D 6128 EP

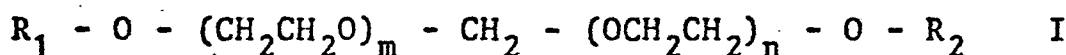
"Verwendung von Alkylpolyglykolethermischformale zur
Schaumverhütung"

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung bestimmter
Alkylpolyglykolethermischformale als Antischaummittel
in stark alkalischen Reinigungsmitteln. Industrielle
Reinigungsmittel, insbesondere solche, die in automa-
tischen Anlagen zur Reinigung von starren Oberflächen
wie Metall, Keramik oder Glas sowie insbesondere zur
10 Flaschenreinigung eingesetzt werden, sollen bei star-
ker Reinigungskraft eine geringe Schaumentwicklung
aufweisen. Bei den industriellen Reinigungsmitteln
der genannten Art handelt es sich meist um Produkte,
die stark alkalische Stoffe wie insbesondere Alkali-
hydroxide oder auch Alkalisilikate oder Alkaliortho-
15 phosphate einzeln oder im Gemisch enthalten. Bei der-
artigen Produkten werden an die Entschäumer nicht
nur hinsichtlich der Antischaumwirkung sondern auch
hinsichtlich der Lagerstabilität in den entsprechen-
den festen Produkten hohe Anforderungen gestellt.

20 Es ist bekannt, sowohl in festen als auch in flüssi-
gen Produkten für die industrielle Reinigung, Anla-
gerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an
Verbindungen wie Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglyce-
rin und Ethylendiamine als Entschäumer einzusetzen.

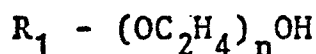
Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei der Konfektio-
nierung beispielsweise in festen Reinigungsmitteln,
die einen sehr hohen Alkaligehalt, insbesondere an
über 50 % und mehr Ätzalkali enthalten die Lagersta-
bilität nicht immer hinreichend ist. Auch ist es
erwünscht, daß die Antischaummittel eine gute biolo-
gische Abbaubarkeit besitzen, laugenstabil sind, in-
dem sie während des Reinigungsprozesses unter an-
dauernder Temperaturbelastung ihre Wirksamkeit nicht
verlieren.

Es wurde nun gefunden, daß in besonderem Maße die
Anforderungen an die Alkalistabilität und die Dis-
pergierbarkeit und biologische Abbaubarkeit erfüllt
werden, wenn man als Antischaummittel in alkalischen
Reinigungsmitteln Alkylpolyglykolethermischformale
der Formel

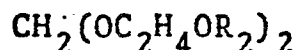


in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Al-
kyl- oder Alkylenrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffato-
men, R_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-
rest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von
2 bis 30 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, ver-
wendet.

Insbesondere hat sich die Verwendung der Verbindun-
gen der Formel I als geeignet erwiesen, in der R_1
einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R_2
einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m ei-
ne ganze Zahl von 7 bis 15 und n gleich 1 ist. Die
zur Anwendung gelangenden Alkylpolyglykolethermisch-
formale der oben angegebenen Formel können herge-
stellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von
Fettalkoholethoxilat der Formel



mit einem Di-alkylglykolformal der Formel



5 in Gegenwart einer starken Säure, wie Schwefelsäure, durch mehrstündiges Erwärmen auf Temperaturen von etwa 150°C. R_1 und R_2 haben dabei die gleiche Bedeutung wie in der Formel I angegeben.

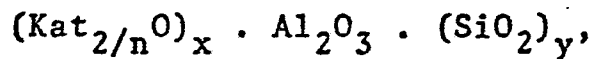
10 Als Ausgangsprodukte für die Fettalkoholethoxilate kommen gradkettige oder auch verzweigte aliphatische Alkohole, wie Hexadecyl-, Tetradecyl- und Octadecylalkohole sowie die entsprechenden verzweigten Isoalkohole in Betracht. Auch können als verzweigte aliphatische Alkohole solche verwendet werden, die durch die sogenannte Guerbet-Reaktion (Dimerisierung von primären Alkoholen) herstellbar sind. Es können
15 jedoch auch synthetische Fettalkohole oder Gemische davon, wie sie bei der Oxosynthese anfallen, Anwendung finden.

20 Die stark alkalischen Reinigungsmittel (pH-Wert über 10) enthalten insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid. Es werden jedoch auch andere stark alkalisch reagierende Stoffe, wie Alkalicarbonat und Alkaliorthophosphate, allein oder im Gemisch mit Alkalihydroxiden, verwendet. Die alkalischen Re-
25 inigungsmittel können jedoch darüber hinaus auch die üblichen Bestandteile, wie Alkalisilikate, Alkaliborate, polymere Alkaliphosphate und/oder Komplexbildner, wie Phosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxy-

ethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure oder 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure, enthalten.

Bei den polymeren Phosphaten kann das Molverhältnis von Na_2O oder $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ 1 : 1 bis 2 : 1 betragen. Insbesondere wird Natriumtripolyphosphat verwendet.

Als Substitute für die Polyphosphate können auch feinteilige synthetisch hergestellte, wasserunlösliche, gebundenes Wasser enthaltende Alumosilikate der allgemeinen Formel



in der Kat ein gegen Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, vorzugsweise Natrium, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,3, und y eine Zahl von 0,8 bis 6, vorzugsweise von 1,3 bis 4, bedeuten, die ein Calciumbindevermögen von 50 bis 200, vorzugsweise 100 bis 200 mg CaO/g des wasserfreien Alumosilikats aufweisen, verwendet werden. Diese Alumosilikate können kristallin oder röntgenamorph sein. Bevorzugt sind die kristallinen Natriumalumosilikate, insbesondere die Zeolithe A und X.

Ferner kommen in besonderen Fällen Alkali stabile anionische Tenside, wie Alkyl- und/oder Arylsulfonate, als Bestandteile in Betracht.

Die zugesetzte Menge an Antischaummittel beträgt etwa 0,1 bis 1 g/l, bezogen auf die zur Anwendung gelangende Lösung. Die Zusatzmenge richtet sich nach der gewünschten Antischaumwirkung und nach den Verunreinigungen beziehungsweise der Badkonzentration des Reinigungsmittels. Die Reinigungsmittel

werden im allgemeinen mit einer Badkonzentration von 0,2 bis 10 % je nach dem Verwendungszweck eingesetzt. Die Anwendungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 40 und 90°C.

Beispiel 1

Durch intensives Vermischen der Bestandteile wurden verschiedene Reinigungsmittel, wie sie insbesondere für die Flaschenreinigung üblich sind, hergestellt.

5 Diese hatten die folgende Zusammensetzung:

a) 75 % technisches Natriumhydroxid in Schuppenform

6 % Natriumtripolyphosphat

15,5 % Natriummetasilikat . 5 Hydrat

10 sowie jeweils

3,5 % des zu prüfenden Entschäumers

b) 15 % Natriumhydroxid

25 % Natriumtripolyphosphat

25 % Natriummetasilikat

15 32 % Natriumcarbonat

3 % des zu prüfenden Entschäumers

Die so hergestellten Reinigungsmittel wurden jeweils bei 45°C in verschlossenen Behältern aus Polypropylen gelagert und die Entschäumerteste in Zeitabständen von je 2 Wochen durchgeführt.

20

Zur Prüfung wurden je 1,5 % der Reinigermischung in jeweils eine 0,025%ige Schmierseifen- beziehungsweise 0,025%ige Alkylbenzolsulfonat-Lösung eingeführt. Je 500 ml dieser Lösungen wurden anschließend nach der Freifallkreislaufmethode geprüft und die Schaumwerte bestimmt.

25

Die Freifallkreislaufmethode besteht darin, daß 500 ml Reinigerlösung in einem ummantelten 2-l-Meßzylinder auf 60°C erhitzt werden.

Mit Hilfe einer Pumpe wird diese Lösung bei einer Durchlaufkapazität von 4 l/Minute so in einen ständigen Umlauf gebracht, daß die Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt und über ein zweites; mit der 2000-ml-Marke des Meßzylinders abschließendes Glasrohr im freien Fall zurückgeführt wird. Nach kurzer Laufzeit stellt sich hierbei ein konstantes Ausgangsschaumvolumen (zum Beispiel 2000 ml) ein.

- 10 Die sich ergebenden Gesamtvolumina, Schaum und Lösung, wurden in Abständen von 1, 3, 5, 10, 20 und 30 Minuten abgelesen.

- 15 Bei den Produkten, die nicht oder nur beschränkt nach einer mehrwöchigen Lagerzeit stabil sind, tritt entweder keine schaumdrückende Wirkung auf oder die Schaumdepression nimmt nach kurzer Zeit, zum Beispiel innerhalb 10 bis 30 Minuten, erheblich ab. Bei stabilen Produkten bleibt die Antischaumwirkung von Anfang an bis zum Ende der Prüfzeit (30 Minuten) praktisch konstant. Bei instabilen Produkten erreicht
- 20 der Schaum nach wenigen Minuten seine maximale Höhe, zum Beispiel 2000 ml.

- 25 Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Stabilität und Entschäumerwirkung der erfindungsgemäßen Produkte im Vergleich mit ähnlichen Handelsprodukten.

1fd. Nr.	Mischformal von:	Entschäumer-		Alkalista-
		Wirkung	bilität	
1.	Fettalkohol C ₁₂ /C ₁₈ + 9 EO mit n-Butanol	befriedigend	2 Wochen	
2.	Fettalkohol C ₁₂ /C ₁₄ + 10 EO mit Butanol	gut	2 Wochen	
3.	Glycerin + 30 EO mit Hexapropylenglycol	befriedigend	2 Wochen	
4.	Trimethylolpropan + 30 EO mit Hexapropylglycol	schlecht	--	
5.	Fettalkohol C ₁₂ /C ₁₈ + 9 EO mit Butylglycol	gut	14 Wochen	
6.	Fettalkohol C ₁₂ /C ₁₈ + 7 EO mit Butylglycol	gut	14 Wochen	
7.	Guerbetalkohol C ₂₀ + 15 EO mit Butylglycol	gut	8 Wochen	
8.	Oxoalkohol C ₁₄ /C ₁₅ + 7 EO mit Butylglycol	gut	14 Wochen	
9.	Oxoalkohol C ₁₄ /C ₁₅ + 11 EO mit Butylglycol	gut	8 Wochen	
EO = Ethylenoxid				
ltd. Nr. 1 bis 4 = Vergleichsprodukte				

Beispiel 2

Ein Mittel zur Dampfstrahlreinigung von metallischen Oberflächen hatte folgende Zusammensetzung:

51 % Wasser

5 5 % gesättigte Fettsäure (C_8/C_{10})

8 % Mischformal von Fettalkohol C_{12}/C_{18} + 9 EO mit Butylglycol

26 % Kalilauge (38%ig)

10 % Kaliumpyrophosphat

- 10 Man erhält ein klares Mischprodukt mit extrem schwachem Schaumverhalten, welches als 1%ige Lösung eingesetzt wird.

Beispiel 3

- 15 Ein alkalisches Reinigungsgranulat zur Entfettung von Metalloberflächen bestehend aus folgender Zusammensetzung:

75 % NaOH granuliert

19 % Trinatriumphosphat

3 % Natrium-tripolyphosphat

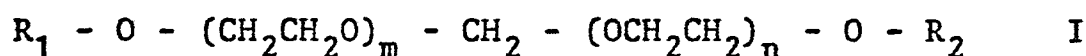
20 2 % Natrium-dodecylbenzolsulfonat

1 % Mischformal von Oxoalkohol C_{14}/C_{15} + 11 EO mit Butylglycol

- 25 Eine 5%ige Lösung dieses Reinigers zeigt bei 60 bis 90°C ein extrem schwaches Schaumverhalten und sehr gute Entfettungswirkung.

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Alkylpolyglykolëthermischformalen der Formel



10 in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 2 bis 30 und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, als Antischaummittel in alkalischen Reinigungsmitteln.

- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylpolyglykolethermischformale der Formel I einsetzt, in der R_1 einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R_2 einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 7 bis 15 und n gleich 1 ist.

- 20 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylpolyglykolethermischformale der Formel I den alkalischen Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l, bezogen auf die zur Anwendung kommende Lösung, zugesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0040713
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 3326

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 523 588</u> (HOECHST) * Seite 2, Absatz 1; Seite 3, letzter Absatz; Beispiele und Patentansprüche *	1-3	C 11 D 1/72 C 11 D 7/06
A	<u>DE - B - 1 225 800</u> (HENKEL) * ganzes Dokument *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D 1/72 C 11 D 3/00 C 11 D 7/06
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25.08.1981	GOLLER	