

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 054 894
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81110471.0

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 1/835, C 11 D 3/24,**
C 11 D 1/72, C 11 D 3/00

⑱ Anmeldetag: 16.12.81

⑳ Priorität: 23.12.80 DE 3048641

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.06.82
Patentblatt 82/26

④④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

⑦② Erfinder: Klinger, Wolfgang, Sonnengasse 1,
D-8262 Altötting (DE)
Erfinder: Milewski, Eckhard,
Robert-Schumann-Ring 116, D-6239 Kriftel (DE)

④⑤ Tensidhaltiges Gemisch zur Reinigung harter Oberflächen.

⑤⑦ Es wird ein tensidhaltiges Gemisch beschrieben, das besonders für die maschinelle Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Glas, Porzellan und dergleichen, im alkalischen Bereich der Reinigungsflotte geeignet ist. Dieses tensidhaltige Gemisch besteht aus

A) einem nicht-ionischen Tensid, das aus der Gruppe der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten enthaltenden Polyalkylenglykolmonoalkylether, der Ethylenoxid- und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten enthaltenden Polyglykoetherformale oder der Ethylenoxid- und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten enthaltenden Polyalkylenglykoldialkylether ausgewählt ist;

B) einer ausgewählten quaternären Ammoniumverbindung als kationischem Tensid, sowie

C) einem fluorierten Alkohol als Antischaummittel.

Diese Gemische eignen sich in besonderer Weise für industrielle Geschirr- und Flaschenpölanlagen, die unter hohen mechanischen Flottenbewegungen im hoch-alkalischen pH-Bereich betrieben werden.

EP
0 054 894
A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 80/F 932

Dr.SC/ei

Tensidhaltiges Gemisch zur Reinigung harter Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein tensidhaltiges Gemisch für die maschinelle Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Flaschen und Geschirr im alkalischen bis hochalkalischen Bereich der Reinigungsflotte.

5

Für die Reinigung von Flaschen und sonstigen Gegenständen mit harten Oberflächen, wie Geschirr aus Porzellan, Keramik, Glas oder Kunststoff, ferner von anderen Glas- oder auch Metallgegenständen werden heute weitgehend maschinelle Reinigungsverfahren angewandt. Während bei Haushaltsspülmaschinen nur relativ geringe Flottenbewegungen entsprechend dem geringen Durchsatz an zu reinigendem Gut erforderlich sind, arbeiten gewerbliche und insbesondere industrielle Reinigungsanlagen bei großem Durchsatz mit sehr hohen Flottenbewegungen und Sprühintensitäten. Wegen der höheren Schmutzbelastungen werden dabei an die Qualität der eingesetzten tensidhaltigen Reinigungsmittel hinsichtlich ihres Reinigungs-, Schmutzaufnahme- und Netzvermögens hohe Anforderungen gestellt. Um die erforderliche schnelle Ablösung und Emulgierung der anhaftenden Verunreinigungen zu gewährleisten, wird in solchen gewerblichen und insbesondere in industriellen Reinigungsanlagen üblicherweise in hochalkalischen Flotten gearbeitet. Wegen der hohen mechanischen Flottenbewegungen muß das System auch möglichst schaumarm beziehungsweise

10

15

20

25

schaumfrei sein, da übermäßige Schaumbildung zu Störungen im Betriebsverhalten der Anlage führen kann, beispielsweise, wenn der in der Schaumschicht sich ansammelnde Schmutz nicht ausreichend ausgetragen werden kann. Zusätzliche Tendenzen zur Schaumbildung werden durch die vom Reinigungsgut in die Flotte eingeschleppten Verunreinigungen, besonders durch proteinhaltige Reste am Reinigungsgut, hervorgerufen. Im Falle der Flaschenreinigung gilt dies besonders auch für die zu entfernenden Etiketten, die durch die Leimreste und Reste von Druckfarben einschließlich der in letzteren enthaltenen Tensid-Hilfsmittel in die Reinigungsflotte eingebracht werden.

Es ist bekannt, nicht-ionische Tenside mit schwach schäumender Charakteristik als Reinigungsmittel für harte Oberflächen in alkalischen Bädern einzusetzen. Dies sind insbesondere Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Amine, längerkettige Fettalkohole oder Alkylphenole, Polyglykoetherformale oder -acetale oder Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids. Derartige Tensidsysteme können insbesondere durch geeignete Variation der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Anteile auf möglichst geringe Schaumneigung und erhöhte Reinigungswirkung eingestellt werden, wobei ein Übergewicht des Propylenoxids die erstere Eigenschaft, ein Übergewicht des Ethylenoxids die letztere Eigenschaft begünstigt. Jedoch stellt eine solche Einstellung dieser Eigenschaften immer einen Kompromiß dar, und es wäre wünschenswert, mehr von der einen Eigenschaft zu erhalten, ohne auf Anteile der anderen verzichten zu müssen. Bei maschinellen Reinigungsprozessen für Flaschen, Geschirr und dergleichen im industriellen Bereich, die unter hoher mechanischer Bewegung ablaufen, ist die

Schaumarmut der genannten Tensidsysteme zwar sehr erwünscht, jedoch die Schmutzablösung in der zur Verfügung stehenden geringen Zeit beim Durchsatz des Reinigungsgutes und auch das Schmutzaufnahmevermögen
5 häufig nicht ausreichend und verbesserungsbedürftig.

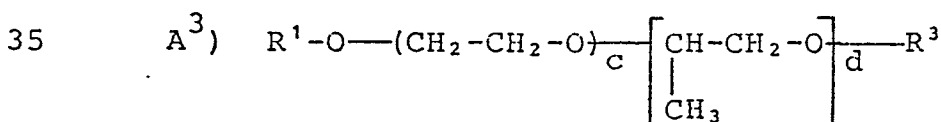
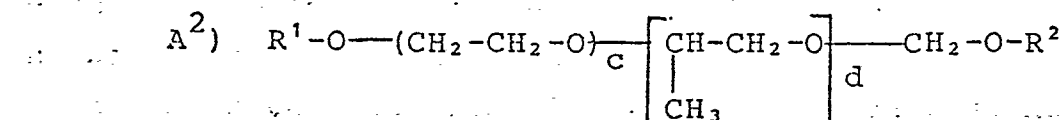
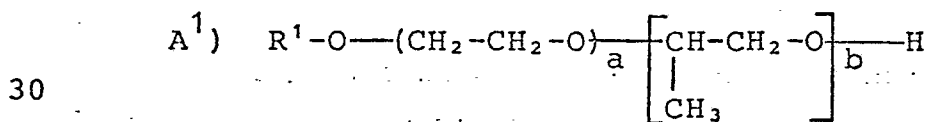
Man hat bereits versucht, diesen Nachteil durch bestimmte Mischungen aus den genannten Klassen von nicht-ionischen Tensiden auszugleichen, wie in der
10 DE-AS 27 23 139 beschrieben wird. Solche Mischungen besitzen zwar bei der erhöhten Arbeitstemperatur der Anlage eine vorteilhaft niedrige Schaumneigung, jedoch eine zu hohe Schaumneigung bei tieferen Temperaturen, was beim Befüllen und Aufheizen der Anlage von Nachteil ist. Ein Rückgriff auf anionische
15 Tenside, die das Reinigungs- und Netzvermögen erhöhen würden, ist kaum möglich, da dadurch die Schaumneigung zu stark vergrößert wird. Es ist auch schon versucht worden, kationische Tenside mit langen Alkylketten zum Zwecke der Desinfektion in Flaschenreinigungsmitteln einzubeziehen. In der DE-OS 24 49 354
20 wird dies beschrieben, wobei als kationische Tenside quaternäre Ammoniumsalze, die einen oder zwei langkettige Alkylreste oder Alkylarylreste im Molekül neben kurzkettigen Resten enthalten, eingesetzt werden. Da diese Art kationischer Tenside zu relativ
25 starker Schaumbildung neigt, muß zusätzlich ein Entschäumer hinzugefügt werden, wofür dort Orthophosphorsäuremonoalkylester vorgesehen sind. Gegebenenfalls können nicht-ionische Tenside zusätzlich im Gemisch
30 anwesend sein. Solche Formulierungen unter Einschluß kationischer, zumindest eine lange Alkylkette enthaltender quaternärer Ammoniumverbindungen haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die genannten Verbindungen substantiv auf das Reinigungsgut aufziehen.
35

Dadurch wird verhindert, daß die Flüssigkeit glatt abläuft, es bilden sich Tropfen, die dann beim Trocknen störende Ränder hinterlassen. Dieser Effekt, der beim Einsatz als Wäschenachbehandlungsmittel für Textilien sehr erwünscht ist, macht den Einsatz der genannten quaternären Ammoniumverbindungen in Geschirr- und Flaschenreinigungsmitteln für alkalische Flotten sehr problematisch. Auch wird, falls die genannten quaternären Ammoniumverbindungen in Abmischung mit nicht-ionischen Tensiden, wie ebenfalls in der DE-OS 24 49 354 und auch in der DE-OS 25 23 588 beschrieben ist, eingesetzt werden, keine nennenswerte Erhöhung des Schmutzaufnahmevermögens der nicht-ionischen Komponente erzielt.

Es bestand somit die Aufgabe, das Schmutzaufnahmevermögen solcher Gemische zu verbessern, ohne den Nachteil der Substantivität in Kauf nehmen zu müssen, wobei eine minimale Schaumbildungstendenz auch bei extrem hohen Flottenbewegungen und/oder extrem schaumfördernden Verschmutzungen erreicht werden soll.

Gemäß der Erfindung wird dies erreicht durch ein tensidhaltiges Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es besteht aus

A) 20 bis 95 Gew.-% der Gewichtssumme des Gemisches
A + B eines nicht-ionischen Tensids der Formel



oder eines Gemisches der Formeln

A^1), A^2) und/oder A^3),

worin

R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

5 R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

a ein statistischer Mittelwert im Bereich von 2 bis 10,

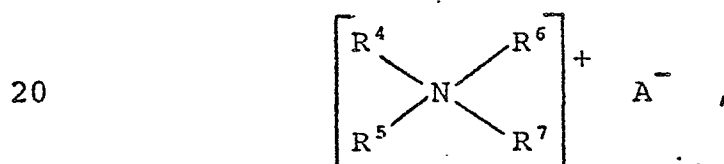
10 b ein statistischer Mittelwert im Bereich von 1 bis 8,

c ein statistischer Mittelwert im Bereich von 5 bis 20, und

d ein statistischer Mittelwert im Bereich von 0 bis 3 ist,

15 und

B) 5 bis 80 Gew.-% der Gewichtssumme des Gemisches A + B eines kationischen Tensids der Formel



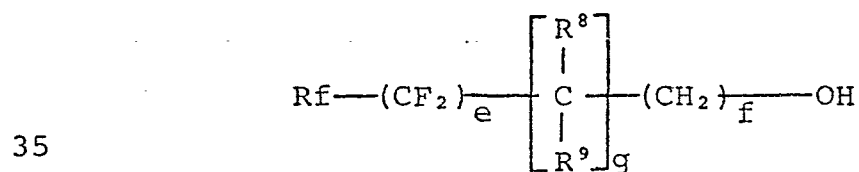
worin

25 R^4 und R^5 , gleich oder verschieden, Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen sind, R^6 ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und R^7 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Benzylrest ist, ferner

A ein Anion bedeutet,

sowie zusätzlich

30 C) 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtssumme $A + B = 100$, eines fluorierten Alkohols der Formel



worin

R^f ein Perfluormethyl- oder Perfluorisopropylrest,

R^g ein Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

5 R^g ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis
3 C-Atomen ist,

e eine ganze Zahl von 5 bis 15,

f eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und

g für f = 1 bis 4 den Wert 0 und für f = 0 den
Wert 1 annimmt.

10

Die Wirksamkeit dieser Mittel für die maschinelle Reini-
gung von Geschirr, Flaschen und anderen Glasgegenständen
oder auch von Metallen in alkalischen Flotten, insbeson-
dere auch in den im industriellen Bereich angewandten

15

hochalkalischen Flotten, beruht auf der überraschenden
Erkenntnis, daß durch die Einbeziehung von quaternären
Ammoniumverbindungen mit ausschließlich kurzen bis

mittleren Ketten im Molekül als kationische Komponente

das Schmutzaufnahmevermögen solcher Gemische erheblich

20

verbessert werden kann, wobei diese kationischen Tenside

im alkalischen Bereich praktisch nicht substantiv auf

das Reinigungsgut aufziehen, und daß ferner gleichzei-

tig solche Mittel infolge der als Antischaummittel

hinzugefügten fluorierten Alkohole eine extrem nie-

25

drige Schaumneigung sowohl bei niedrigen als auch bei

erhöhten Temperaturen und sowohl bei höchsten mecha-

nischen Belastungen der Flotte als auch bei stark

schaumfördernden Verschmutzungen aufweisen.

30

Die als Bestandteil eingesetzten nicht-ionischen
Tenside A) sind bekannt. Es handelt sich dabei um

A¹) Anlagerungsprodukte von Alkoholen mit 6 bis 22

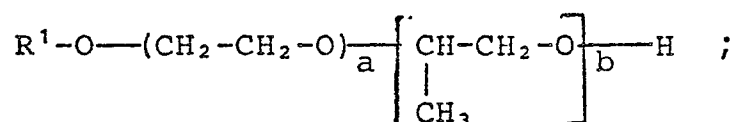
Kohlenstoffatomen an Ethylenoxid und Propylen-

oxid, wobei diese Ethylenoxid- und Propylenoxid-

35

Einheiten in Form von Blöcken vorliegen und

zumindest ein Teil, vorzugsweise das gesamte Propylen-
oxid, nach Anlagerung des Ethylenoxids aufkonden-
siert wird. Derartige Kondensationsprodukte sind
insbesondere aus ihrer Anwendung bei Waschmitteln
für Textilien bekannt, beispielsweise aus der DE-
AS 11 35 122. Sie entsprechen der allgemeinen For-
mel



darin bedeuten

R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugs-
weise mit 7 bis 18 C-Atomen,

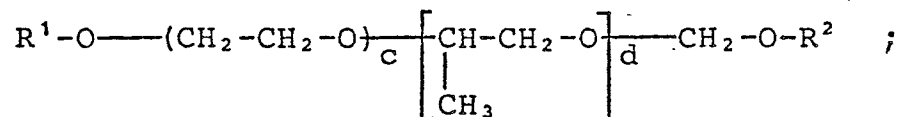
a einen statistischen Mittelwert im Bereich von
2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8,

b einen statistischen Mittelwert im Bereich von
1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5.

Ein solcher Mittelwert kann eine ganze oder eine
gebrochene Zahl sein. Vorzugsweise soll das Ver-
hältnis der Ethylenoxid- zu Propylenoxid-Einhei-
ten im Bereich von 0,8 bis 2 liegen.

Es handelt sich ferner um

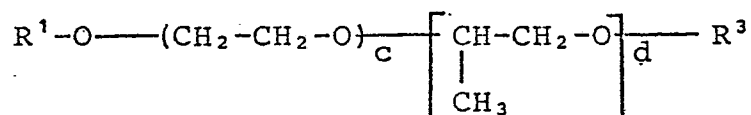
A²) Polyglykoetherformale der allgemeinen Formel



diese Formale enthalten Ethylenoxid-Einheiten und
gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten, wobei beim Vor-
liegen beider diese statistisch verteilt oder in
Blöcken eingebaut sein können. Solche Polyglykol-
etherformale können hergestellt werden, beispiels-
weise aus den entsprechenden Polyglykoethern und
Formaldehyd, wie in der DE-OS 25 23 588 beschrieben

ist. In der genannten Formel bedeuten R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 18 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt den n-Butylrest, c einen statistischen Mittelwert im Bereich von 5 bis 20, vorzugsweise von 6 bis 14, und d einen statistischen Mittelwert im Bereich von 0 bis 3, vorzugsweise 0.

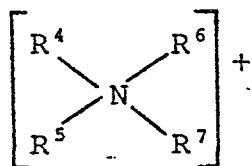
Schließlich kann die nicht-ionische Komponente A^3) auch ein Polyalkylenglykoldialkylether der Formel



sein, der Ethylenoxid- und gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten enthält, die statistisch oder in Blöcken angeordnet sein können. In dieser Formel bedeuten R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 18 C-Atomen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise den tert.-Butylrest, c einen statistischen Mittelwert im Bereich von 5 bis 20, vorzugsweise von 6 bis 14, und d einen statistischen Mittelwert im Bereich von 0 bis 3, vorzugsweise 0.

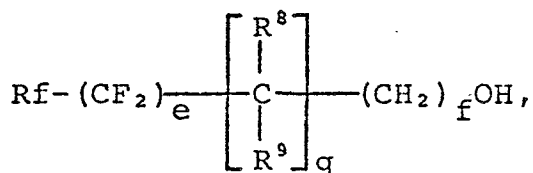
Die vorgenannten nicht-ionischen Tenside können auch als Gemische innerhalb der Gruppen A^1), A^2) oder A^3) oder aber auch zwischen den Gruppen A^1), A^2) und/oder A^3) vorliegen. Bevorzugt sind die nicht-ionischen Tenside der Gruppe A^1).

Als kationische Komponente enthält das Tensidgemisch eine quaternäre Ammoniumverbindung B der Formel



- 5 in der R^4 und R^5 , gleich oder verschieden, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 4 bis 6 C-Atomen, R^6 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen, sowie R^7 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen
 10 oder einen Benzylrest, bedeuten. A ist ein Anion, vorzugsweise ein Chlorid- oder Bromidanion oder ein solches der Formel $CH_3OSO_3^-$.

- Die im erfindungsgemäßen tensidhaltigen Gemisch als
 15 Antischaummittel eingesetzten fluorierten Alkohole der Formel



- 20 worin R_f ein CF_3 - oder $(CF_3)_2$ -CF-Rest, R^8 ein niederer Alkylrest, R^9 Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest (wobei unter einem niederen Alkylrest hier ein solcher mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise ein Methyl- oder Ethylrest verstanden werden soll), e eine ganze Zahl von 5 bis 15, f eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist und g für $f = 1$ bis 4 den Wert 0 und für $f = 0$ den Wert 1 annimmt, sind an sich bekannte Substanzen. Ihre Herstellung kann erfolgen, wie beispielsweise beschrieben
 30 in der US-PS 3 171 861, in der DE-PS 20 28 459, in der DE-PS 12 14 660, in der FR-PS 14 38 617, in der EP-OS 8096 sowie in J. Chem. Soc. 1953, Seite 1748 ff. und in J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), Seite 335 ff.

- Von den im erfindungsgemäßen tensidischen Gemisch eingesetzten fluorierten Alkoholen sind bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen in der obengenannten Formel $R_f = CF_3$, $e = 5$ bis 13 und $g = 0$ ist, wobei f die Werte 1 bis 4, insbesondere den Wert 2, annimmt. Von der Herstellung her sind insbesondere diejenigen fluorierten Alkohole bevorzugt, in denen $R_f = CF_3$ ist und e ungeradzahlige Werte, also 5, 7, 9, 11 und 13 annimmt.
- 10 Die Zusammensetzung der tensidischen Gemische ist von wesentlicher Bedeutung für die vorteilhaften Eigenschaften. Um die erforderliche optimale Kombination von Schmutzaufnahmevermögen, geringstmöglicher Schaumneigung und Nicht-Substantivität zu erzielen, soll
- 15 das Verhältnis der Komponenten A : B im Gemisch A + B im Bereich von 20 : 80 bis 95 : 5 Gew.-%, vorzugsweise 30 : 70 bis 70 : 30 Gew.-%, liegen. Bezogen auf die Gewichtssumme der Komponenten A + B = 100 ist zusätzlich der fluorierte Alkohol C) als Anti-
- 20 schaummittel in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 15 Gew.-% im erfindungsgemäßen Gemisch anwesend. Solche fluorierten Alkohole stellen bei Raumtemperatur feste, wachsartige Substanzen dar. Sie können in Substanz dem Gemisch der
- 25 Komponenten A + B oder dessen Einzelkomponenten zugesetzt werden, zweckmäßig unter gelindem Erwärmen und Rühren. Vorteilhafterweise werden diese fluorierten Alkohole aber im Gemisch mit einem Lösungsvermittler eingebracht, in dem sie vorgelöst worden sind. Dies
- 30 gilt vor allem dann, wenn sehr kleine Mengen des fluorierten Alkohols zum Einsatz gelangen sollen. Ein geeigneter Lösungsvermittler muß mit dem Tensid-Gemisch A + B oder dessen Einzelkomponenten vollständig oder zumindest weitgehend homogen mischbar
- 35 sein. Ebenso soll der fluorierte Alkohol C) in diesem Lösungsvermittler weitgehend oder gänzlich löslich

sein. Eine effektive Menge eines solchen Lösungsvermittlers liegt vorzugsweise bei 1 bis 1000 Gew.-Teilen pro 1 Gew.-Teil des fluorierten Alkohols; diese effektive Menge soll jedoch 20 Gew.-% der Gewichtssumme der Komponenten A + B nicht übersteigen.

Beispiele für solche Lösungsvermittler sind aliphatische Ketone, wie Dimethyl- und Diethylketon, Carbonsäureester aliphatischer Alkohole und Diöle, wie Essigsäureethylester, -isobutylester, Ethylenglykolacetat, 2-Ethylhexyl-2-ethylhexansäureester, Säureamide längerkettiger Carbonsäuren, wie beispielsweise N-(2-Ethylhexyl)-isononansäureamid, Polypropylenglykole mit Molgewichten >600 und Mischpolyglykole aus Einheiten von Ethylen- und Propylenoxid, Ethylen- und Propylenglykolmonoether sowie die entsprechenden Polyglykolether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylmonoether des Di-, Tri- und Tetraethylenglykols. Vorzugsweise sind Alkanole mit 1 bis 9 C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette zu nennen. Soweit miteinander mischbar, sind auch Gemische solcher Lösungsvermittler geeignet.

Die erfindungsgemäßen tensidhaltigen Gemische können als Gemisch der Komponenten A + B + C, gegebenenfalls unter Einschluß des Lösungsvermittlers in unverdünnter, flüssiger Form eingesetzt werden. Sie können aber auch, beispielsweise zwecks besserer Dosierbarkeit, in Form wäßriger Konzentrate Verwendung finden, gegebenenfalls auch unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels, das kein Lösungsvermittler im obengenannten Sinne ist. Ebenso können auch zunächst die Komponenten A und B einzeln oder zusammen der wäßrigen Reinigungsflotte zugegeben und der fluorierte Alkohol C nachdosiert werden, wobei hier ein Lösungsvermittler zugegen sein

muß. Es kann aber auch die Komponente C mit einer der beiden Komponenten A oder B vorgemischt eingebracht werden, wobei die jeweils andere nachdosiert wird.

- 5 Die Anwendungskonzentration liegt zweckmäßigerweise bei 0,05 bis 10 g des Tensidgemisches A + B (ohne Einschluß von C) pro Liter Reinigungsflotte, vorzugsweise bei 0,1 bis 2 g pro Liter. Solche Anwendungskonzentrationen sind nicht-kritische Angaben, da sich die Menge
10 in gewissem Ausmaß nach der Art der zu reinigenden Oberfläche und nach Art und Umfang der Verunreinigungen richtet.

- Den erfindungsgemäßen tensidischen Gemischen können
15 gegebenenfalls bei der Herstellung handelsüblicher Formulierungen weitere Zusatz- und Hilfsstoffe beigegeben werden. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren und Desinfektionsmittel. Insbesondere sind hier ferner zu nennen die
20 bekannten Gerüststoffe, die gegebenenfalls gleichzeitig Komplexbildner sind. Hier kommen beispielsweise in Betracht die kondensierten Phosphate, wie Tripolyphosphate und insbesondere das Pentanatriumtriphosphat. Ferner sind dies komplexbildend wirkende
25 Aminopolycarbonsäuren und deren Salze, wie vor allem Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und der Ethylen-diamintetraessigsäure, weiterhin auch komplexbildende Hydroxycarbonsäuren und polymere Carbonsäuren, wie Zitronensäure, Weinsäure und dergleichen. Eine wei-
30 tere Klasse von komplexbildenden Gerüststoffen stellen polyphosphonsaure Salze, wie beispielsweise die Alkalisalze von Aminophosphonsäure dar. Schließlich können auch Gerüststoffe, wie Silikate, beispielsweise Natriummetasilikat, Carbonate, Bicarbonate, Borate und
35 Citrate hinzugefügt werden. Mit Hilfe solcher Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Gemische gegebenenfalls in Pulverform überführt werden und in dieser Form auch zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäßen tensidhaltigen Gemische sind geeignet zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen in alkalischen Flotten. Dies gilt für die Reinigung in Haushaltsgeschirrspülmaschinen und sogenannten gewerblichen Reinigungsanlagen. Die Gemische sind aber besonders geeignet für industrielle Reinigungsanlagen für harte Oberflächen, beispielsweise Geschirr- und Flaschenpölanlagen, die unter hohen mechanischen Flottenbewegungen im Dauerbetrieb und in hochalkalischen Flotten bei pH-Werten von ≥ 10 , vorzugsweise ≥ 12 , arbeiten.

Die erforderlichen alkalischen Zusätze, für den hochalkalischen pH-Bereich der Flotte vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, können in der wäßrigen Reinigungsflotte vor Einbringen des erfindungsgemäßen tensidhaltigen Gemisches gelöst werden. Sie können aber auch dem Gemisch direkt zugesetzt und zusammen mit diesem dosiert werden. Zweckmäßig erfolgt der Zusatz des alkalischen Mittels in Form von Pulver, Schuppen oder Plätzchen.

Neben der hierfür erforderlichen hohen Alkalistabilität weisen die erfindungsgemäßen Gemische eine für industrielle Reinigungsanlagen unerläßliche, extrem niedrige Schaumbildungstendenz auf. Dabei ist es von wesentlicher Bedeutung, daß auch der als Antischaummittel eingesetzte fluorierte Alkohol C im hochalkalischen Bereich absolut stabil ist. Durch dessen Zusatz wird erreicht, daß auch bei extrem hohen mechanischen Flottenbewegungen, wie sie beispielsweise in den Flaschenreinigungsanlagen von Brauereien auftreten, praktisch keine Schaumbildung stattfindet. Auch bei stark bis extrem schaumfördernden Verschmutzungen, wie beispielsweise bei Eiweiß, Milch, Bier, Limonade sowie Leim

und tensidischen Bestandteilen aus Etiketten, wird die Schaumbildungstendenz auf ein Minimum herabgesetzt. Die tensidhaltigen Gemische besitzen diese außerordentlich niedrige Schaumbildungstendenz nicht nur bei den Arbeitstemperaturen solcher Reinigungsanlagen, das heißt oberhalb von etwa 40 °C, sondern auch bei niedrigen Temperaturen, so daß bei Neubefüllung mit kaltem Wasser und Aufheizen keine Bildung von störendem Schaum erfolgt, der dann zum Überschäumen oder zu Störungen der Zirkulation der Anlage führen kann.

Neben den bereits genannten Vorteilen weisen die erfindungsgemäßen tensidischen Gemische als Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung harter Oberflächen, insbesondere bezüglich der hohen Anforderungen, die in industriellen Reinigungsanlagen gestellt werden, noch folgende bedeutsamen Vorteile auf: Die Gemische sind nicht nur beständig gegen Alkali, sondern auch zusammen mit Alkali über lange Zeiträume lagerstabil. Das ausgezeichnete Schmutzaufnahmevermögen gestattet lange Standzeiten in der Anlage bis zu deren Neubefüllung ohne Beeinträchtigung der Reinigungswirkung. Gutes Netzvermögen und Ablaufverhalten ermöglicht eine schnelle Schmutzablösung und somit einen hohen Durchsatz an Reinigungsgut. Ebenso ist die Freiheit von Flecken und Schlieren sowie hoher Glanz des gereinigten Gutes gewährleistet. Dies macht die erfindungsgemäßen Gemische beispielsweise außerordentlich geeignet zur Reinigung von Flaschen in Brauereien mit sehr hohem Flaschendurchsatz, wobei wegen der weitgehenden Schaumfreiheit ein problemloser Austrag der abgelösten Etiketten möglich ist und außerdem festgestellt wird, daß bei Befüllung der gereinigten Flaschen mit schäumenden Getränken keine Beeinträchtigung durch Schaumzusammenbruch eintritt.

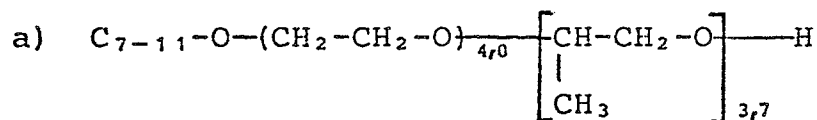
Unter "Gegenständen mit harter Oberfläche" im Sinne des Anwendungszwecks der erfindungsgemäßen tensidhaltigen Gemische sollen hier vornehmlich verstanden werden alle Arten von Geschirr und Flaschen aus Glas, Porzellan, Keramik und Kunststoff sowie auch andere Gegenstände aus den genannten Materialien oder auch aus Metallen.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

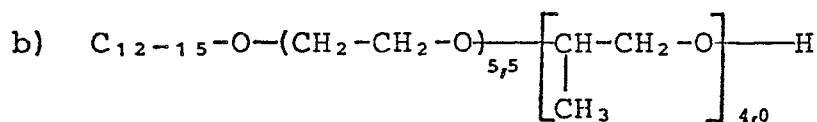
10

In den in den folgenden Beispielen eingesetzten Tensidgemischen sind folgende Komponenten enthalten (C₇₋₁₁ etc. bedeutet Kettenschnitt R¹ im genannten Bereich):

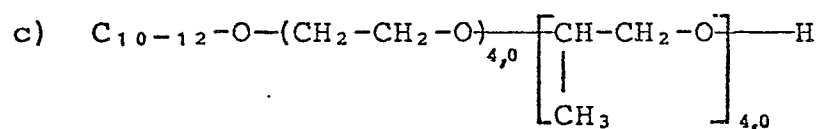
15 Nicht-ionische Tenside der Formel A¹):



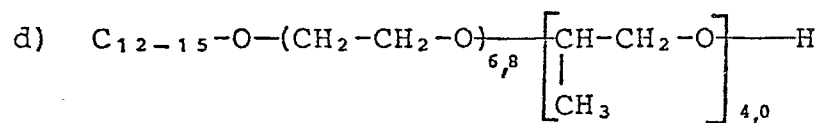
20



25



30



Nicht-ionische Tenside der Formel A²):

e) $C_{10-12}-O-(CH_2-CH_2-O)_9-CH_2-O-n-C_4H_9$

5

Nicht-ionische Tenside der Formel A³):

f) $C_{10-12}-O-(CH_2-CH_2-O)_{10}-tert.-C_4H_9$

10 g) $C_{10-14}-O-(CH_2-CH_2-O)_7-tert.-C_4H_9$

Kationische Tenside der Formel B):

h) Trimethylbenzylammoniumchlorid

15 i) Tetrabutylammoniumchlorid

j) Dibutyldimethylammoniumchlorid

k) Dihexyldimethylammoniumchlorid

l) Dioctyldimethylammoniumchlorid

20 Fluorierte Alkohole der Formel C):

m) $CF_3-(CF_2)_7-CH(CH_3)-OH$

n) $CF_3-(CF_2)_7-C(CH_3)_2-OH$

o) $CF_3-(CF_2)_7-C_2H_4-OH$

25 p) $CF_3-(CF_2)_9-C_2H_4-OH$

q) $CF_3-(CF_2)_{5/7/9/11}-C_2H_4-OH$

(Mischung C-_{5/7/9/11} = 4:3:2:1)

30 An den genannten Gemischen werden folgende Eigenschaften
gemessen (alle Messungen wurden an Reinigungsflotten
durchgeführt, die, mit Ausnahme der pulverförmigen For-
mulierungen, mit NaOH auf einen pH-Wert von 13 einge-
stellt sind):

α) Schaumverhalten der Tensidmischung:

Gemessen wird in wäßriger Lösung nach DIN-Norm 53 902 bei 25 °C und 65 °C.

5

β) Schaumverhalten mit 10 Gew.-% Belastung durch Bier:

Gemessen wird in einer wäßrigen Reinigungsflotte, die 10 Gew.-% Weizenbier enthält (Export-Weizen der Klosterbrauerei Raitenhaslach-Burghausen) bei 65 °C nach DIN-Norm 53 902.

10

γ) Ermittlung der Schmutzaufnahmegrenze:

Die Schmutzaufnahmegrenze durch Prüfung des Schaumvermögens bei steigender Schmutzbelastung wird ermittelt, indem die Reinigungsflotte stufenweise mit einem Testschäumer versetzt wird. Als Testschäumer wird ein verquirktes Ei verwendet, das in Portionen von 0,2 g/l Flotte zugegeben wird. Bei der Schaumprüfung nach DIN-Norm 53 902 ist die Schmutzaufnahmegrenze erkennbar an einem plötzlichen Schaumanstieg der Reinigungsflotte. Als Schaumobergrenze wird 30 ml (bei 65 °C) gewählt.

15

20

25

δ) Prüfung des Ablaufverhaltens in gereinigten Flaschen

Saubere 0,5 l-Bierflaschen werden mit 100 ml der Reinigungsflotte gefüllt und nach Verschließen mit einem Korkstopfen fünfmal kräftig geschüttelt. Nach kurzer Wirkzeit (ca. 1 Minute) wird erneut fünfmal der Schüttelvorgang wiederholt und dann die tensidhaltige Reinigungsflotte ausgegossen. Es folgt vier- bis fünfmal hintereinander Nachspülung mit jeweils 100 ml destilliertem Wasser, bis pH 7 erreicht ist.

30

35

Visuelle Beobachtung des Ablaufverhaltens an der
Flascheninnenwandung:
Tropfenbildung deutet auf Substantivität an den
Flaschenwandungen hin.

5

Beispiele 1 bis 3

Ermittlung des Schaumvolumens in ml nach DIN-Norm 53 902
bei verschiedenen Zusätzen an fluorierten Alkoholen (Kom-
ponenten m bis q) in Gew.-% (bezogen auf die Summe nicht-
10 ionische + kationische Bestandteile A + B = 100 %).

Beispiel 1

Mischung aus 50 Gew.-% Komponente f und 50 Gew.-% Kompo-
nente k; 1,5 g/l wäßrige Flotte.

15

Gemische	<u>Zusatz an fluoriertem Alkohol in Gew.-%</u>					
	0,1 %	1 %	5 %	10 %	15 %	20 %
ohne Zusatz	70	70	70	70	70	70
20 + Komponente m	50	50	30	30	30	10
+ Komponente n	40	40	40	30	30	20
+ Komponente o	70	70	70	70	60	40
+ Komponente p	40	40	30	20	0	0
+ Komponente q	50	50	50	40	40	10

25

Beispiel 2

Mischung aus 30 Gew.-% Komponente d und 70 Gew.-% Kompo-
nente j; 1,5 g/l wäßrige Flotte.

Gemische	Zusatz an fluoriertem Alkohol in Gew.-%					
	0,1 %	1 %	5 %	10 %	15 %	20 %
ohne Zusatz	80	80	80	80	80	80
5 + Komponente m	80	50	30	20	10	10
+ Komponente n	60	50	30	20	20	20
+ Komponente o	70	70	60	30	20	10
+ Komponente p	70	50	30	20	10	0
10 + Komponente q	70	70	50	30	20	10

Beispiel 3

Mischung aus 60 Gew.-% Komponente e und 40 Gew.-% Komponente l; 1,5 g/l wäßrige Flotte.

Gemisch	Zusatz an fluoriertem Alkohol in Gew.-%					
	0,1 %	1 %	5 %	10 %	15 %	20 %
ohne Zusatz	60	60	60	60	60	60
20 + Komponente m	50	40	30	30	20	10
+ Komponente n	50	40	30	30	20	10
+ Komponente o	60	60	40	30	30	20
+ Komponente p	50	40	20	20	0	0
25 + Komponente q	60	50	30	30	30	20

Beispiel 4

Pulverförmiger Spritzreiniger:

- 30 5 Gew.-% tensidhaltiges Gemisch aus 34 Gew.-Teilen Komponente g, 66 Gew.-Teilen Komponente k und 1 Gew.-Teil Komponente n;
Gerüst- und Hilfsstoffe: 65 Gew.-% Natriummetasilikat,

20 Gew.-% Natriumhydroxid (pulverisiert), 10 Gew.-%
Natriumcarbonat.

5 Zunächst werden die Tensid-Komponenten miteinander ver-
mischt und dann der fluorierte Alkohol bei 30 bis 40 °C
eingerührt. Die Gerüst- und Hilfsstoffe werden in eine
Mischtrommel gegeben und dort mit der Tensid-Mischung
gut vermischt.

10 Gemessen wird an einer Reinigungsflotte mit 20 g/l der
Gesamtformulierung (= 1 g/l Tensidgemisch A + B) in
vollentsalztem Wasser, pH 12,8.

Eigenschaft bei 25 °C (nach DIN-Norm 53 902): 10 ml

Eigenschaft bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902): 0 ml

15 Ablaufverhalten nach dem Klarspülen mit Wasser: keine
Tropfenbildung.

Beispiel 5

Pulverförmiger Flaschenreiniger

20 10 Gew.-% tensidhaltiges Gemisch aus 78 Gew.-Teilen
Komponente a, 22 Gew.-Teilen Komponente i und 11 Gew.-
Teilen Komponente q;

Gerüst- und Hilfsstoffe: 25 Gew.-% Pentanatriumtri-
phosphat, 25 Gew.-% Natriummetasilikat, 25 Gew.-%

25 Natriumcarbonat und 15 Gew.-% Natriumhydroxid (pul-
verisiert).

30 Zunächst werden die Komponenten des tensidhaltigen Ge-
misches gemischt und anschließend mit den bereits ver-
mengten Gerüst- und Hilfsstoffen innig zum Pulver ver-
mischt.

Gemessen wird an einer Reinigungsflotte mit 5 g/l der
Gesamtformulierung (= 0,45 g/l Tensidgemisch A + B) in
vollentsalztem Wasser, pH 12,4.

Eigenschaum bei 25 °C (nach DIN-Norm 53 902): 20 ml
Eigenschaum bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902): 0 ml
Schaum bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902) mit Belastung
durch 10 Gew.-% Bier: 0 ml

- 5 Maximale Eiweißbelastung (bis 30 ml Schaum): 7,2 g/l
Ablaufverhalten nach dem Klarspülen mit Wasser: keine
Tropfenbildung.

Beispiel 6

- 10 Pulverförmiger Geschirr-Reiniger:

2 Gew.-% tensidhaltiges Gemisch aus 68 Gew.-Teilen Kom-
ponente b, 32 Gew.-Teilen Komponente j und 5 Gew.-Teilen
Komponente p;

- 15 Gerüst- und Hilfsstoffe: 41,5 Gew.-% Natriummetasilikat,
35 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat, 20 Gew.-% Natrium-
carbonat und 1,5 Gew.-% Natriumdichlorisocyanurat (als
Desinfektionsmittel).

- 20 Zuerst werden die pulverförmigen Komponenten vermischt.
In dieses Gemisch wird die tensidhaltige Formulierung
eingearbeitet, welche zuvor miteinander in der Reihen-
folge der Komponenten vorgemischt worden ist.

Gemessen wird an einer Reinigungsflotte mit 50 g/l

- 25 Gesamtformulierung (= 0,95 g/l Tensidgemisch A + B) in
vollentsalztem Wasser, pH 12,8.

Eigenschaum bei 25 °C (nach DIN-Norm 53 902): 10 ml

Eigenschaum bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902): 0 ml

Maximale Eiweißbelastung (bis 30 ml Schaum): 17,5 g/l

- 30 Ablaufverhalten nach dem Klarspülen mit Wasser: keine
Tropfenbildung.

Beispiel 7Flüssiger Flaschen-Reiniger:

- 20 Gew.-% tensidhaltiges Gemisch aus 76 Gew.-Teilen
5 Komponente c, 24 Gew.-Teilen Komponente k, 8 Gew.-Teilen
Polypropylenglykol (MG 3000) und 0,05 Gew.-Teilen Kom-
ponente o;
Gerüst- und Hilfsstoffe: 35 Gew.-% Phosphorsäure (85 gew.-
%ig), 20 Gew.-% 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
10 und 25 Gew.-% vollentsalztes Wasser.

- Bei der Herstellung wird vollentsalztes Wasser vorge-
legt und anschließend Phosphorsäure und 2-Phosphono-
butan-1,2,4-tricarbonsäure eingerührt. Nun wird die
15 bereits vorgemischte tensidhaltige Mischung einhomo-
genisiert.
Gemessen wird an einer Reinigungsflotte mit 10 g/l
Gesamtformulierung (= 1,85 g/l Tensidgemisch A + B) in
NaOH, pH 13.
20 Eigenschaft bei 25 °C (nach DIN-Norm 53 902): 10 ml
Eigenschaft bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902): 0 ml
Schaum bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902) mit Belastung
durch 10 Gew.-% Bier: 0 ml.
Ablaufverhalten nach dem Klarspülen mit Wasser: keine
25 Tropfenbildung.

Beispiel 8Flüssiger Geschirr-Reiniger:

- 30 5 Gew.-% tensidhaltiges Gemisch aus 50 Gew.-Teilen Kom-
ponente e, 25 Gew.-Teilen Komponente l, 25 Gew.-Teilen
Komponente h und 2 Gew.-Teilen Komponente m;
Gerüst- und Hilfsstoffe: 10 Gew.-% Phosphorsäure
(85 gew.-%ig), 5 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat und
35 80 Gew.-% vollentsalztes Wasser.

Pentatriumtriphosphat wird in vollentsalztem Wasser gelöst, anschließend werden Phosphorsäure und zum Schluß das tensidhaltige Gemisch zugegeben.

Gemessen wird an einer Reinigungsflotte mit 10 g/l

- 5 Gesamtformulierung (= 0,5 g/l Tensidgemisch A + B) in NaOH, pH 13.

Eigenschaft bei 25 °C (nach DIN-Norm 53 902): 10 ml

Eigenschaft bei 65 °C (nach DIN-Norm 53 902): 0 ml

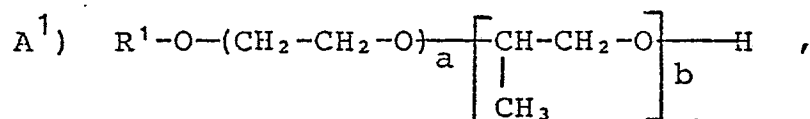
Maximale Eiweißbelastung (bis 30 ml Schaum): 9,0 g/l

- 10 Ablaufverhalten nach dem Klarspülen mit Wasser: keine Tropfenbildung.

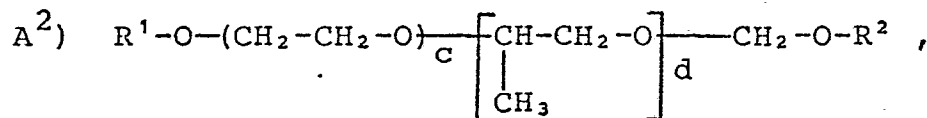
Patentansprüche

1. Tensidhaltiges Gemisch für die maschinelle Reinigung harter Oberflächen im alkalischen Flottenbereich, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus

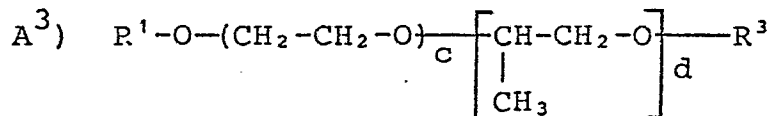
5 A) 20 bis 95 Gew.-% der Gewichtssumme des Gemisches A + B eines nicht-ionischen Tensids der Formel



10



15



oder eines Gemisches der Formeln

$A^1)$, $A^2)$ und/oder $A^3)$,

20

worin

R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

25

a ein statistischer Mittelwert im Bereich von 2 bis 10,

b ein statistischer Mittelwert im Bereich von 1 bis 8,

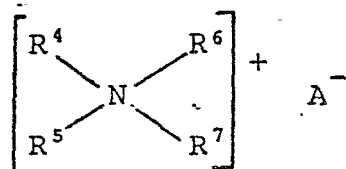
c ein statistischer Mittelwert im Bereich von 5 bis 20, und

30

d ein statistischer Mittelwert im Bereich von 0 bis 3 ist,

und

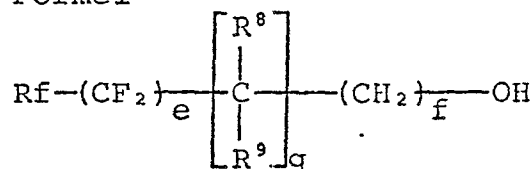
- B) 5 bis 80 Gew.-% der Gewichtssumme des Gemisches
A + B eines kationischen Tensids der Formel



worin

R^4 und R^5 , gleich oder verschieden, Alkylreste
mit 1 bis 12 C-Atomen sind, R^6 ein Alkylrest mit
1 bis 8 C-Atomen und R^7 ein Alkylrest mit 1 bis
4 C-Atomen oder ein Benzylrest ist, ferner
A ein Anion bedeutet,
sowie zusätzlich

- C) 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gewichts-
summe A + B = 100, eines fluorierten Alkohols
der Formel



worin

R_f ein Perfluormethyl- oder Perfluorisopropyl-
rest,
 R^8 ein Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
 R^9 ein Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis
3 C-Atomen ist,
e eine ganze Zahl von 5 bis 15,
f eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und
g für $f = 1$ bis 4 den Wert 0 und für $f = 0$ den
Wert 1 annimmt.

2. Tensidhaltiges Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus 30 bis 70 Gew.-% des nicht-ionischen Tensids A) und aus 70 bis 30 Gew.-% des kationischen Tensids B) besteht.
5
3. Tensidhaltiges Gemisch gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem fluorierten Alkohol eine effektive Menge eines organischen Lösungsvermittlers beigegeben ist.
10
4. Verwendung des tensidhaltigen Gemisches gemäß Anspruch 1 bis 3 in wäßrigen alkalischen Reinigungsflotten mit einem pH-Wert ≥ 10 zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Flaschen.
15



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0054894
Nummer der Anmeldung

EP 81 11 0471.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	GB - A - 2 004 534 (HOECHST AG) * Ansprüche 1 bis 3, 9; Seite 4, Zeilen 1 bis 4 * & DE - A - 2 742 853	1,3	C 11 D 1/835 C 11 D 3/24 C 11 D 1/72 C 11 D 3/00
D,A	EP - A2 - 0 008 096 (HOECHST AG)		
D,A	US - A - 3 171 861 (A.H. AHLBRECHT)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	FR - A - 2 014 933 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Anspruch 1 * & DE - A - 1 939 252		C 07 C 29/00 C 07 C 31/00 C 11 D 1/00 C 11 D 3/00
A	US - A - 4 065 409 (J.J. FLANAGAN) * Anspruch 1 *		
A	US - A - 4 174 304 (J.J. FLANAGAN) * Anspruch 1 *		
A,P	EP - A1 - 0 040 713 (HENKEL KG a.A.) * Anspruch 1 *		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 23-02-1982	Prüfer SCHULTZE