

⑲



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

①① Veröffentlichungsnummer:

**0 173 376**  
**A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲① Anmeldenummer: 85201232.7

⑲① Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/20, C 11 D 1/62**

⑲② Anmeldetag: 24.07.85

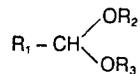
⑳③ Priorität: 27.07.84 DE 3427726

⑲① Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Mainzer Landstrasse 217, D-6000 Frankfurt a.Main 1 (DE)**⑳④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.03.86  
Patentblatt 86/10

⑲② Erfinder: **Meister, Jürgen, Dr., Memelstrasse 17, D-4053 Jüchen 7 (DE)**  
 Erfinder: **Pressler, Manfred, Dietrich-Bonhoeferstrasse 71, D-4156 Willich 1 (DE)**  
 Erfinder: **Menzel, Horst, Dr., Am Lohbach 17, D-4134 Rheinberg 4 (DE)**

⑳④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR NL SE**⑲④ **Autohydrophobierungsmittel.**

⑲⑤ Lagerstabile, die Umwelt nicht belastende Autohydrophobierungsmittel enthalten Acetale der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und R<sub>2</sub> sowie R<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit der Massgabe bedeuten, dass die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18 bis 24 beträgt.

**EP 0 173 376 A1**

ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP-914-R

P a t e n t a n m e l d u n g

Autohydrophobierungsmittel

Die Erfindung betrifft neue Autohydrophobierungsmittel. Derartige flüssige Mittel werden in Autowaschanlagen in geringen Mengen dem Wasser des letzten Spülvorgangs zugesetzt, und sie bewirken, daß der Wasserfilm auf der Lackoberfläche reißt und das Wasser leicht und möglichst vollständig abtropft.

Obliche Autohydrophobierungsmittel enthalten kationische Tenside, meist quaternäre Ammoniumverbindungen sowie bis zu 10 % Kohlenwasserstoffe wie z.B. Petroleum. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen aber ist nicht unumstritten. Einerseits wird gerade durch Kohlenwasserstoffe ein besonders günstiger Aufreißeffekt erzielt, andererseits aber soll das Abwasser der Autowaschanlagen möglichst frei von umweltbe-

1 lastenden Kohlenwasserstoffen sein. Zudem sind die  
kohlenwasserstoffhaltigen Autohydrophobierungsmittel  
trotz Verwendung von Emulgatoren oft nicht ausreichend  
lagerstabil.

5 Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Rezepturen  
für kohlenwasserstofffreie Autohydrophobierungsmittel  
zu entwickeln.

Die Wirkung der üblicherweise angesetzten quaternären  
10 Ammoniumverbindungen allein ist zu schwach. Es wurde  
daher in DE-OS 28 06 980 vorgeschlagen, eine Kombination  
aus einer modifizierten quaternären Ammoniumver-  
bindung, die Alkenylreste enthält, die dem natürlichen  
Talgfett entsprechen und einem Alkanol oder Alkenol  
15 mit 8 bis 20 C-Atomen einzusetzen. Eigene Versuche  
zeigten jedoch, daß entsprechende kohlenwasserstoff-  
freie Autohydrophobierungsmittel in ihrer Aufreiß-Wirkung  
nicht zufriedenstellend sind.

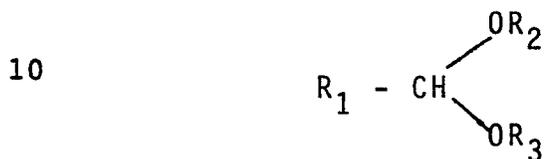
20 Dies gilt insbesondere für Waschstraßen, in denen das  
Kraftfahrzeug mit Bandgeschwindigkeiten von 6 - 10 m/min  
durch die Anlage gezogen wird. Je nach Baulich-  
keit stehen der Sprühbogen, mit dem das Hydrophobie-  
rungsmittel auf das Fahrzeug aufgebracht wird, und das  
25 Gebläse lediglich 2 bis 2,50 m entfernt, so daß für  
das Aufbrechen des Wasserfilms nur 15 bis 20 s Zeit  
zur Verfügung stehen.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, kohlenwasserstoff-  
30 freie, lagerstabile Autohydrophobierungsmittel zu ent-  
wickeln, die in ihrer Aufreißwirkung den kohlenwasserstoff-

1 haltigen entsprechen und die nicht zu einer Umwelt-  
belastung führen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Bereitstellung  
5 der Autohydrophobierungsmittel gemäß der Ansprüche.

Es wurde gefunden, daß bei Einsatz von Acetalen der  
Formel



in der  $R_1$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10  
15 C-Atomen und  $R_2$  sowie  $R_3$  gleiche oder verschiedene  
Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit der Maßgabe be-  
deuten, daß die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18  
bis 24 beträgt, anstelle von Kohlenwasserstoffen  
in Autohydrophobierungsmitteln mit sonst üblicher  
20 Zusammensetzung ein Aufreißeffekt erzielt wird, der  
dem der kohlenwasserstoffhaltigen Autohydrophobierungs-  
mittel mindestens gleichkommt.

Die genannten Acetale führen nicht zu einer Umwelt-  
25 belastung.

Die erfindungsgemäßen Autohydrophobierungsmittel sind  
lagerstabil. Auch nach mehrmonatiger Lagerung der  
Mittel wird keine Phasentrennung beobachtet. Dies ist  
30 insofern überraschend, als aus DE-OS 25 40 873 bekannt  
ist, daß die Acetale als schaumdämpfende Mittel in  
Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden und der

1 Fachmann daher besonders bei den in Autohydrophobierungs-  
mitteln angewandten hohen Konzentrationen der Acetale  
eine demulgierende Wirkung und damit eine geringere  
Lagerstabilität der mit ihnen hergestellten Auto-  
5 hydrophobierungsmittel erwarten würde.

Des weiteren werden auch in den vorbekannten An-  
wendungsgebieten die Acetale mit kationischen Tensiden  
kombiniert und dürfen dabei die Benetzbarkeit des  
10 Wassers nicht beeinträchtigen. Umso überraschender ist  
es, daß die gleichen Verbindungen in den erfindungs-  
gemäßen Mitteln eine starke Hydrophobierung der  
Lackoberflächen von Kraftfahrzeugen und damit das gute  
Aufreißen und Abperlen des Wassers bewirken.

15 Die erfindungsgemäß verwendeten Acetale können in an  
sich bekannter Weise durch Umsetzung von Aldehyden  
(mit 4 bis 11 C-Atomen) mit Alkoholen hergestellt  
werden.

20 Im einzelnen kommen als Aldehyde z.B. n- und i-Buta-  
nal, n- und i-Pentanal, n- und i-Hexanal, Hepta-  
nale, Octanale, Nonanale und Decanale sowie die  
entsprechenden in  $\alpha$ -Stellung ungesättigten Alkenale  
25 in Betracht. Besonders bevorzugt sind in  $\alpha$ -Stellung  
verzweigte, vornehmlich methyl- oder ethyl-verzweigte  
gesättigte oder ungesättigte Aldehyde. Von diesen  
seien beispielsweise Isobutanal, 2-Ethylpentanal,  
2-Ethylhexanal, 2-Ethylheptanal, 2-Ethyloctanal,  
30 2-Methylpenten-(1)-al und 2-Ethylhexen-1-al genannt.

Als Reaktionspartner einsetzbare Alkohole sind aliphatische gesättigte Alkohole mit 3 bis 10 C-Atomen, und zwar beispielsweise Butanole, Isobutanole, Hexanole, Heptanole, Octanole, wobei vorzugsweise verzweigte Alkohole in Betracht kommen. Besonders wichtig sind verzweigte, wie Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Ethylheptanol, 2-Ethylloctanol und 2-Methylpentanol. Die Komponenten können auch vermischt eingesetzt werden, man erhält dann Acetalgemische, die ebensogut wirken.

Alkohol- und Aldehydkomponente werden so ausgewählt, daß sich eine Kohlenstoffsumme von 18 bis 24 im fertigen Acetal ergibt, da dieser Bereich eine optimale Trockenwirkung ergibt und weil außerdem die Acetale in diesem Bereich bereits geruchlos sind, aber noch eine flüssige Konsistenz aufweisen.

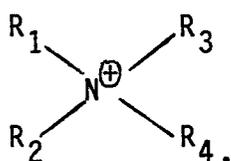
Diese Acetale werden in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% mit 10 bis 60 Gew.-% kationischem Tensid, 0,5 bis 10 Gew.-% Emulgator und 10 bis 40 Gew.-% eines Lösungsmittels vermischt. Die so hergestellten Autohydrophobierungsmittel werden bei Gebrauch entweder über eine Vorverdünnung mit Lösungsmittel und Wasser und darauffolgende Endverdünnung oder durch direkte Zugabe von Wasser etwa 150 bis 1500-fach verdünnt.

Das so mit Autohydrophobierungsmittel versehene Wasser wird beim letzten Spülvorgang auf die Fahrzeugoberfläche aufgebracht. Danach reißt sofort der Wasserfilm auf der Lackoberfläche auf und das Wasser perlt ab.

Es ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Autohydrophobierungsmittel, daß lagerstabile wasserfreie Konzentrate mit hoher Konzentration der kationischen Tenside hergestellt werden können.

Als kationisches Tensid, Emulgator oder Lösungsmittel eignen sich alle Produkte, die in bislang gebräuchlichen Autohydrophobierungsmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugte Beispiele für verwendete kationische Tenside sind Imidazolinderivate und/oder quaternäre Ammoniumverbindungen des Typs



wobei  $R_1$  und  $R_2$   $C_8 - C_{20}$  Alkyl oder Alkenyl,  
 $R_3$  und  $R_4$   $C_1 - C_4$  bedeutet.

Bevorzugt ist der Alkenylrest ( $R_1$  und  $R_2$ ), der dem natürlichen Talgfett entspricht bzw. der Stearylrest. Als  $R_3$  und  $R_4$  sind Methylgruppen bevorzugt. Als Anionen kommen Chlorid, Bromid, Jodid, Phosphat, Acetat oder Methosulfat in Frage.

Emulgatoren für das wasserunlösliche Alkylacetal sind Fettaminalkoxylate oder aromatische Alkoxylate. Des weiteren können diese Mischungen Wasser und/oder niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten.

Beispiele:

Beispiel 1

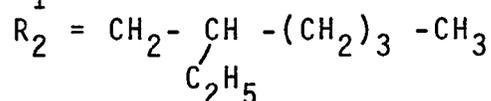
Es wird ein Autohydrophobierungsmittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

36 Gew.-% Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid

12 Gew.-% 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat

8 Gew.-% Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)

28 Gew.-%  $R_1\text{-CH-(O-R}_2)_2$  wobei  $R_1$  = Isopropyl



16 Gew.-% Isopropanol

Dieses Konzentrat wird bei Raumtemperatur 3 Monate lang gelagert. Es werden keine Entmischungerscheinungen beobachtet.

100 Gewichtsteile des wasserfreien Autohydrophobierungsmittels werden mit 300 ml Wasser vermischt. Die so erhaltene stabile Emulsion wird mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht. Das Mittel führt zu einem Aufriß des Wasserfilms innerhalb von 15 s. Das Fahrzeug wird in üblicher Weise trockengeblasen. Danach ist der Lack trocken, glänzend und fleckenfrei.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3 Gew.-Teile 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat
- 2 Gew.-Teile Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)
- 4 Gew.-Teile Isopropanol
- 75 Gew.-Teile Wasser

(Die Mischung entspricht der Emulsion aus Beispiel 1 ohne das Acetal).

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9,0 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3,9 Gew.-Teile Isopropanol
- 38,6 Gew.-Teile Butylglykol
- 4,5 Gew.-Teile Oleylalkohol (Jodzahl 70 - 85)
- 44,0 Gew.-Teile Wasser

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.

Vergleichsbeispiel 3

Es wird ein Autohydrophobierungsmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 9,0 Gew.-Teile Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid
- 3,0 Gew.-Teile 2-Heptadecyl-4,5-dehydro-1-H-imidazol-1-ethanamin-acetat
- 10,0 Gew.-Teile Oleylaminethoxylat (2 Mol EO)
- 2,0 Gew.-Teile Essigsäure \*
- 10 Gew.-Teile Isopropanol
- 10 Gew.-Teile Butylglykol
- 7 Gew.-Teile Oleylalkohol (Jodzahl 70 - 85)
- 35 Gew.-Teile Wasser

\* Der Zusatz von Essigsäure ist notwendig, da die Mischung ohne Essigsäure keine homogene Lösung ergibt.

Analog Beispiel 1 wird das Mittel mit Wasser 500-fach verdünnt und diese Verdünnung als Nachspülwasser in einer Autowaschanlage auf ein zuvor gereinigtes Fahrzeug aufgesprüht.

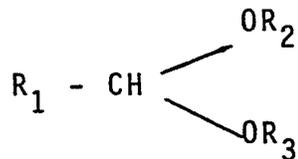
Nach 20 s wird kein nennenswerter Aufriß des Wasserfilms beobachtet.

ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -914-R

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kohlenwasserstofffreie Autohydrophobierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Acetale der Formel



enthalten, in der  $\text{R}_1$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und  $\text{R}_2$  sowie  $\text{R}_3$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit der Maßgabe bedeuten, daß die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18 bis 24 beträgt.

2. Autohydrophobierungsmittel nach Anspruch 1, bestehend aus

- 10 - 60 Gew.-% kationischem Tensid
- 0,5 - 10 Gew.-% Emulgator
- 10 - 40 Gew.-% Acetal
- 10 - 40 Gew.-% Lösungsmittel.

1

5

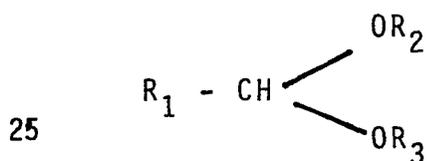
10 RÖTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -914-R

P a t e n t a n s p r ü c h e für Österreich

15

1. Verfahren zum verbesserten Trocknen von Autos nach dem Waschen in Autowaschanlagen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß dem Wasser des letzten Spülvorgangs kohlenwasserstofffreie Auto-  
20 hydrophobierungsmittel zugesetzt werden, die Acetale der Formel



30

enthalten, in der  $\text{R}_1$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und  $\text{R}_2$  sowie  $\text{R}_3$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 3 bis 10 C-Atomen mit  
30 der Maßgabe bedeuten, daß die Gesamtsumme der Kohlenstoffatome 18 bis 24 beträgt.

35

1 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß dem Wasser des letzten  
Spülvorgangs Autohydrophobierungsmittel zugesetzt  
werden, die aus

- 5
- 10 - 60 Gew.-% kationischem Tensid
  - 0,5 - 10 Gew.-% Emulgator
  - 10 - 40 Gew.-% Acetal
  - 10 - 40 Gew.-% Lösungsmittel

10 bestehen.

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0173376  
Nummer der Anmeldung

EP 85 20 1232

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	DE-A-2 540 873 (BASF AG) * Anspruch *		C 11 D 3/20 C 11 D 1/62
D, A	DE-A-2 806 980 (HOECHST AG) * Anspruch *		
A	DE-C-3 032 220 (RÜTGERSWERKE AG) * Ansprüche 1, 2 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 3/00 C 11 D 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 18-10-1985	Prüfer SCHULTZE D
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	