



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
03.08.94 Patentblatt 94/31

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 1/44**

②① Anmeldenummer : **87101229.0**

②② Anmeldetag : **29.01.87**

⑤④ **Verwendung ethoxylierter Fettamine als Lösungsvermittler.**

③⑩ Priorität : **06.02.86 DE 3603579**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
12.08.87 Patentblatt 87/33

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
16.10.91 Patentblatt 91/42

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
03.08.94 Patentblatt 94/31

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :

EP-A- 0 085 933
EP-A- 0 128 231
EP-A- 0 159 196
EP-A- 0 159 921
DE-A- 3 150 179
DE-A- 3 204 165
FR-A- 2 324 720
FR-A- 2 459 830
Emulsifiers & Detergents/International, 1984,
S. 90

⑦③ Patentinhaber : **Henkel**
Kommanditgesellschaft auf Aktien
D-40191 Düsseldorf (DE)

⑦② Erfinder : **Wershofen, Thomas**
Fuldastrasse 27
D-4050 Mönchengladbach (DE)

EP 0 231 886 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung ethoxylierter Fettamine als Lösungsvermittler oder Solubilisatoren in Reinigerkonzentraten für Reinigungsmittellösungen zur Flaschenreinigung.

Generell können Substanzen, die in Wasser wenig löslich oder unlöslich sind, dadurch in Lösung gebracht werden, daß man den wässrigen Lösungen sogenannte Lösungsvermittler oder Solubilisatoren zusetzt. Die lösungsvermittelnde Wirkung derartiger Zusätze beruht in vielen Fällen darauf, daß die Moleküle der als Solubilisator zugesetzten Substanz einen tensidartigen Aufbau haben, also einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil aufweisen. Die Solubilisatormoleküle bilden in wässrigen Lösungen Mizellen, in denen die hydrophilen Molekülenden nach außen zum Wasser und die hydrophoben Molekülenden in das Innere der Mizellen gerichtet sind. In der wässrigen Phase nichtlösliche Stoffe werden bei der Solubilisation in das Innere der Mizellen inkorporiert und dadurch scheinbar in der wässrigen Phase gelöst. Die Menge an Solubilisator, die zum Erhalt einer klaren Lösung notwendig ist, ist nicht nur von der Menge an zu lösender Substanz, sondern auch vom Solubilisationsvermögen des Lösungsvermittlers abhängig.

Bei der Reinigung von Getränkeflaschen werden im Inneren der Flasche haftende Verschmutzungen entfernt, um eine hygienische Neufüllung der Flasche zu ermöglichen. Die Haltbarkeit des in die Flaschen abgefüllten Getränks ist, unter anderem, von der Vollständigkeit der Entlernung mechanischer, biologischer oder mikrobiologischer Verschmutzungen abhängig.

Außerdem werden die Flaschen bei Neufüllung in der Regel neu etikettiert. Daher ist es notwendig, außer äußerlichen Verschmutzungen auch Etiketten und Leimreste vollständig zu beseitigen und damit die Voraussetzung für eine (heute lebensmittelrechtlich vorgeschriebene) Etikettierung zu schaffen.

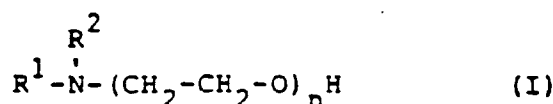
In der Reinigung von für die Getränkeindustrie bestimmten Flaschen werden in den meisten Fällen alkalische Reinigungsmittel-Lösungen mit einer Vielzahl von Komponenten eingesetzt, die außer größeren Mengen an Alkalimetallhydroxiden, beispielsweise 1 bis 2 %, insbesondere Natriumhydroxid, noch weitere Komponenten enthalten, deren Qualität und Quantität auf das spezielle Reinigungsproblem abgestimmt ist. Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden die Reinigungsmittel-Lösungen in den entsprechenden Reinigungsanlagen durch Zugabe eines Reinigerkonzentrats, das alle notwendigen Additive für die problemlose Reinigung enthält, zum Betriebswasser und durch nachfolgende Zugabe von Natriumhydroxid hergestellt. Neben gut wasserlöslichen Zusätzen, wie anorganischen Salzen sowie anorganischen und organischen Säuren sind jedoch auch in den meisten Reinigerkonzentraten schlecht wasserlösliche Komponenten enthalten, die sich bei längerer Lagerzeit unter ungünstigen Lagerbedingungen aus den flüssigen Reinigerkonzentraten abscheiden und dadurch eine volle Wirksamkeit des Reinigers in den Anwendungslösungen verhindern. Solche Komponenten sind insbesondere die in den Reinigerkonzentraten enthaltenen Netzmittel und Antischaummittel, deren Fehlen in der Reinigungslösung zu einer nicht ordnungsgemäßen Funktion der Reinigungsanlage und damit zu nicht vertretbaren Ausfällen führt. Solche Ausfälle werden z.B. durch ein Übersäumen der Anlage oder aber auch durch nicht abgelöste Etiketten hervorgerufen. Um derartige, schlecht wasserlösliche Reinigerbestandteile in Lösung zu halten wurden bisher den Reinigerkonzentraten größere Mengen an Natriumcumolsulfonat zugesetzt, das als Lösungsvermittler wirkte und auch schlecht lösliche Reinigerkomponenten in Lösung hielt. Obwohl mit Natriumcumolsulfonat eine Stabilisierung der Reinigerkonzentrate erreicht werden konnte, weist die Verwendung dieser Verbindung als Lösungsvermittler deutliche Nachteile auf. Zum einen verteuern sich Natriumcumolsulfonat enthaltende Reinigerkonzentrate durch den hohen Preis des Lösungsvermittlers bei großen Einsatzmengen deutlich, teilweise enthalten Reinigerkonzentrate bis zu 25 % dieser Substanz -, so daß schon allein aus ökonomischen Gründen ein Bedürfnis nach einer preiswerteren, als Lösungsvermittler wirksamen Verbindung besteht. Außerdem ist bekannt, daß insbesondere in der Reinigung von Getränkeflaschen Natriumcumolsulfonat als Reinigerbestandteil keine weiteren günstigen Auswirkungen auf das Reinigungsvermögen der Reinigungs- bzw. Anwendungs-Lösungen hat. Seine einzige Funktion besteht also darin, andere im Reinigerkonzentrat enthaltenen, schlecht löslichen Komponenten in der wässrigen Lösung stabil gelöst zu halten.

Als Lösungsvermittler sind aus dem Stand der Technik außerdem niedere, meist verzweigte Alkohole, beispielsweise Isopropanol, bekannt. Dessen Nachteil ist jedoch darin zu sehen, daß seine Handhabung besondere Schutzmaßnahmen erfordert, da Isopropanol nicht nur leicht brennbar ist, sondern auch einen niedrigen Flammpunkt hat. Außerdem ist seine Wirkung als Lösungsvermittler deutlich schlechter als die von Natriumcumolsulfonat.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Lösungsvermittler oder Solubilisatoren zur Verfügung zu stellen, die auch schlecht lösliche Komponenten des Reinigerkonzentrats stabil in Lösung bringen und damit eine unbegrenzte Lagerstabilität von Reinigerkonzentraten gewährleisten, die stark hydrophobe Gruppen enthaltende Komponenten umfassen. Da die Stabilität derartiger Lösungen auch bei höherer Temperatur, wie sie mitunter in Lagerräumen auftritt, gefährdet ist, war eine Stabilisierung des Reinigerkonzentrats sowohl

für Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes als auch für Temperaturen bis zu 50°C über eine unbegrenzte Zeit erforderlich. Außerdem sollten die zur Verfügung gestellten Lösungsvermittler preiswert zugänglich sein und neben einer stabilisierenden Wirkung auf die Reinigerkonzentrate auch noch weitere Aufgaben im Reinigungsprozeß übernehmen. Dabei wurde in erster Linie eine Beschleunigung der Ablösung von Flaschenetiketten, eine schnellere und bessere Entfernung von verunreinigenden Rückständen sowie auch eine bessere Emulgierung der abgelösten Schmutzrückstände in der Reinigungslösung nach der Anwendung angestrebt.

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines oder mehrerer ethoxylierter Fettamine der allgemeinen Formel (I)

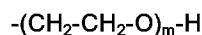


in der

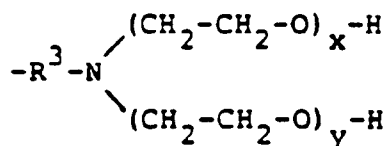
n für eine ganze Zahl von 2 bis 30.

R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen und

R² für eine Gruppe



oder eine Gruppe



steht, wobei

R³ einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen.

m, x und y jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 30 bedeuten.

als Lösungsvermittler in Reinigerkonzentraten für Reinigungsmittellösungen zur Flaschenreinigung, wobei die ethoxylierten Fettamine in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Konzentrate, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß lassen sich ethoxylierte Fettamine der allgemeinen Formel (I) verwenden, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen und R² für eine Gruppe

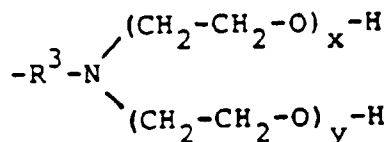


steht. Dabei sind ethoxylierte Fettamine des genannten Typs mit gesättigten Alkylresten R¹ genauso gut geeignet wie solche mit ungesättigten Alkylresten R¹. Der bevorzugte Bereich der Kettenlänge für den Alkylrest R¹ liegt bei 12 bis 18 C-Atomen. Fettamine dieses Typs sind aus nativen Quellen nach an sich bekannten Verfahren herstellbar. Sie können entweder einzeln oder in den in der Natur vorkommenden Gemischen mit Alkylresten unterschiedlicher Kettenlänge für die Ethoxylierung eingesetzt und als ethoxylierte Produkte erfindungsgemäß verwendet werden.

Die Ethoxylierungsreaktion ist als solche ebenfalls bekannt und wird an den bevorzugt aus nativen Quellen erhältlichen Fettaminen in an sich bekannter Weise durchgeführt. Dabei entstehen in der Praxis ebenfalls Gemische mit einer unterschiedlichen Zahl (n + m) von Ethoxyresten. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen, in denen der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad (n + m) im Bereich von 2 bis 15 liegt. Besonders bevorzugt sind ethoxylierte Fettamine mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad (n + m) im Bereich von 10 bis 15.

Erfindungsgemäß können in Wirkstoffkonzentraten für Reiniger auch ethoxylierte Diamine der allgemeinen Formel (I) verwendet werden. In der R² für eine Gruppe

5



10 steht, wobei R³ einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen und x bzw. y jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 30 bedeuten. Unter "Alkylrest" werden hierbei Alkylreste verstanden, die an den endständigen C-Atomen jeweils freie Valenzen aufweisen (auch "Polymethylenreste" genannt).

Bevorzugt weisen solche Diamine einen Ethoxylierungsgrad im Bereich von 2 bis 15, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 15 auf, wobei in diesem Fall die Zahl der Ethoxygruppen insgesamt gemeint ist. Dies bedeutet, daß in der allgemeinen Formel (I) die Summe (n + x + y) im angegebenen Bereich von 2 bis 15 bzw. vorzugsweise von 10 bis 15 liegt.

Bevorzugt verwendete Fettamine sind, wie oben angegeben, aus natürlichen Quellen, beispielsweise aus natürlichen Fetten und Ölen, zugänglich und können entweder unmittelbar aus den nativen Quellen oder nach chemischer Weiterverarbeitung, beispielsweise Hydrierung ungesättigter Seitenketten, für die Ethoxylierung eingesetzt werden. Es sind dies insbesondere Kokosamin, Talgfettamin, Oleylamin, Octadecylamin, Talgfettoleylamin, Stearylamin und als Diamin Talgfettpropylendiamin. Der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad liegt bevorzugt im Bereich zwischen 2 und 15. Er ist im wesentlichen von der Konsistenz und Wasserlöslichkeit der erhaltenen ethoxylierten Fettamine abhängig, wobei pastöse oder sogar feste Produkte aufgrund ihrer schlechteren Einarbeitbarkeit in flüssige Konzentrate weniger bevorzugt sind und die höher ethoxylierten Fettamine aufgrund ihrer schlechteren Wasserlöslichkeit ebenfalls weniger bevorzugt verwendet werden. Mit steigendem Ethoxylierungsgrad neigen die Fettaminethoxylate jedoch weniger zum Schäumen.

Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten ethoxylierten Fettamine der allgemeinen Formel (I) liegt im Bereich von 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Fettamine, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigerkonzentrats, wobei auch mehrere Fettamine zusammen den Konzentrationswert von 15 % nicht überschreiten.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung eines oder mehrerer ethoxylierter Fettamine der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) im Vergleich mit aus dem Stand der Technik bekannten, für gleiche Zwecke verwendeten Verbindungen ist darin zu sehen, daß die genannten ethoxylierten Fettamine nach einfachen, im großtechnischen Verfahren bequem und mit hohen Ausbeuten durchführbaren Verfahrensschritten aus preiswerten Ausgangsstoffen günstig erhältlich sind. Ihre Wirkung in wässrigen Reinigerkonzentraten ist zudem nicht nur auf die lösungsvermittelnde Funktion beschränkt. Vielmehr wird bei erfindungsgemäßer Verwendung der ethoxylierten Fettamine der allgemeinen Formel (I) auch beobachtet, daß sich die Etiketten auf Getränkeflaschen mit höherer Geschwindigkeit ablösen. Außerdem werden Rückstände in den Getränkeflaschen, insbesondere größere Schimmelfelder oder andere Verunreinigungen, schneller und vollständig entfernt, was die Verwendung der genannten Verbindungen in Anlagen für die großtechnische Flaschenreinigung ermöglicht. Vorteilhaft in diesem Zusammenhang ist auch die geringe Schaumneigung der Verbindungen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung der ethoxylierten Fettamine der allgemeinen Formel (I), die gewünschtenfalls auch zusammen mit anderen, als Solubilisatoren bekannten Verbindungen wie Isopropanol verwendet werden können, ist darin zu sehen, daß auch die Aluminium-Etiketten auf den Flaschenhälsen bestimmter Getränke-Flaschen leichter entfernt werden und zudem Farbpigmente, die sich von der Oberfläche der entfernten Etiketten ablösen, in der Reinigungslösung emulgiert werden und nicht auf der Oberfläche der Lösung aufschwimmen.

Die lösungsvermittelnde Wirkung der genannten ethoxylierten Fettamine macht sich dadurch bemerkbar, daß die eine Vielzahl von Reinigerkomponenten enthaltenden Reinigerkonzentrate bei hohen (50° C) wie niedrigen (-18° C) Temperaturen über unbegrenzte Zeit stabil sind. Bei erfindungsgemäßer Verwendung der ethoxylierten Fettamine als Lösungsvermittler wird sogar erreicht, daß nach Einfrieren der Reinigerkonzentrate und Wiederauftauen ein klares Produkt erhalten wird, in dem auch die organischen Komponenten wie Netzmittel und Antischaummittel klar gelöst bleiben.

Die neben den ethoxylierten Fettaminen auch noch weitere Reinigerkomponenten enthaltenden Reinigerkonzentrate werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wobei die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge zusammengemischt werden. Mit Vorteil wird jedoch die wässrige Lösung des als Solubilisator wirksamen ethoxylierten Fettamins der allgemeinen Formel (I) vorgelegt und anschließend die weiteren Reinigerkomponenten zugegeben. Der pH-Wert der Reinigerkonzentrate wird dabei auf einen Bereich von 1 bis 7 eingestellt.

Beim Einsatz in der großtechnischen Reinigung von Getränkeflaschen werden die als Konzentrate kon-

fektionierten wässrigen Reinigerzusammensetzungen dem Prozeßwasser der Flaschenreinigungsmaschine in Konzentrationen zugesetzt, die sich nach dem Verschmutzungsgrad der zu reinigenden Flaschen und der Wasserhärte sowie gegebenenfalls weiteren Parametern richten. In der Regel bewegt sich die Reinigerkonzentration in den Prozeßlösungen im Bereich von 0.1 bis 0.5 Gew.-%. Es sind jedoch auch höhere Konzentrationen denkbar, insbesondere dann, wenn die Härte des Prozeßwassers oder der hohe Verschmutzungsgrad der Flaschen eine höhere Konzentration einer der Reinigerkomponenten erforderlich machen. Für andere Anwendungen sind ebenfalls Konzentrationen denkbar, die unter 0.1 Gew.-% oder über 0.5 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, liegen.

Den Prozeß- bzw. Reinigerlösungen werden dann Alkalimetallhydroxide, vorzugsweise Natriumhydroxid, in der Regel separat zudosiert. In der automatischen Flaschenreinigung liegen die Natriumhydroxid-Konzentrationen in den Prozeßlösungen üblicherweise im Bereich von 1 bis 3 %.

Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, den Reinigerkonzentraten, die die erfindungsgemäßen ethoxylierten Fettamine enthalten, die zur Reinigung erforderlichen Mengen an Natriumhydroxid direkt zuzufügen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

1. Herstellung der Reinigerkonzentrate

Nach an sich bekannten Methoden wurden Reinigerkonzentrate der in den Beispielen 1 bis 4 sowie in den Vergleichsbeispielen angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Dabei wurden jeweils das Wasser und das als Lösungsvermittler wirksame ethoxylierte Fettamin bzw. die entsprechende Vergleichsverbindung, vorgelegt und die restlichen Reinigerkomponenten sukzessive zugegeben.

In den angegebenen Rezepturbeispielen bedeuten:
EO = Ethylenoxid. PO = Propylenoxid.

2. Beurteilung der Stabilität des Reinigerkonzentrates

Die nach (1) hergestellten Reinigerkonzentrate wurden

(a) unmittelbar nach der Herstellung.

(b) mehrmals wöchentlich bis über 1 Jahr Lagerung bei 5°C und 50°C sowie

(c) nach Einfrieren und Wiederauftauen optisch beurteilt. In allen Fällen waren die Reinigerkonzentrate klar. Es konnte keine Bildung unterschiedlicher Phasen festgestellt werden.

3. Etikettenablösung

Im Labormaßstab wurden umfangreiche Ablöseversuche mit Etiketten auf Getränkeflaschen durchgeführt. Dabei wurde die Zeit gemessen, während der die Flaschen mit der Reinigungslösung in Kontakt sein müssen, um eine vollständige Ablösung aller auf den Flaschen haftenden Etiketten zu erreichen. Die Ablösezeiten für die jeweiligen Tests in Minuten bzw. Sekunden sind in Beispiel 1, Tabelle 1 und Beispiel 5, Tabelle 3 entsprechend angegeben.

Außerdem wurde in diesem Zusammenhang die Fähigkeit der entsprechenden Reinigerlösungen geprüft, die Austragung der Etiketten aus der Reinigungslösung in befriedigender Weise zu bewirken.

Hierbei dürfen die Etiketten während des Testzeitraumes, d.h. bis zur vollständigen Ablösung von der Flaschenoberfläche, nicht zerfasern und nach dem Entfernen aus der Reinigungslösung keine Anzeichen von aufgezogenen, d.h. adsorbierten Tensiden aufweisen.

4. Reinigung von stark verunreinigten Flaschen

Im Labormaßstab wurden bei 75°C Reinigungsversuche an Flaschen mit eingetrockneten, festhaftenden Fruchttleisch-Rückständen (Tomatenfruchtfleisch) sowie an Flaschen mit Schimmelrasen durchgeführt. Auch hierbei erwiesen sich Reinigerkonzentrate, die die erfindungsgemäßen ethoxylierten Fettamine enthielten, den üblichen Produkten des Standes der Technik überlegen.

5. Ablösung von Aluminium-Flaschenhalsfolien

Außerdem wurden Labortests an Flaschen durchgeführt, die Aluminiumfolien am Flaschenhals unterhalb der Öffnung aufwiesen. Die Ablösezeiten sind in Beispiel 1, Tabelle 2, angegeben.

6. Energieeinsparung

Reinigungsverfahren für Getränkeflaschen erfordern häufig hohe Temperaturen der Waschlauge, wenn die Flaschen stark verschmutzt sind oder gut haftende Etiketten auf der Außenfläche tragen. Dies verursacht hohe Kosten für die Erzeugung von Wasserdampf bzw. die Aufheizung der Reinigungslauge. Zudem werden bei hoher Alkalität der Reinigungswässer große Frischwassermengen benötigt, um die Flaschen nach dem Reinigungsvorgang alkalifrei zu spülen. Dabei werden zudem die vorher aufgeheizten Flaschen wieder auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt. Hohe Temperaturen der Reinigungslauge bedingen auch höhere Zwischenspritz- und Warmwassertemperaturen, was wiederum zu verstärktem Steinansatz in diesen Zonen der Waschanlage führt. Bei verbesserter Ablösung durch in den Reinigungslösungen enthaltenen Bestandteilen werden daher Energie zur Erzeugung von Warmwasser oder Wasserdampf und außerdem Frischwasser für die Flaschenreinigung gespart. Die Ablösezeiten für Etiketten bei unterschiedlichen Prozeßtemperaturen sind ebenfalls bei den einzelnen Reiniger-Rezepturen angegeben (vgl. Beispiel 1, Tabelle 1. und Beispiel 5, Tabelle 3).

7. Schaumverhalten

Das Schaumverhalten wurde entsprechend dem DIN-Entwurf 53902 beurteilt. Dazu wurden die ein Fettaminethoxylat enthaltenden Reinigungslaugen in der Schaumschlagapparatur nach Götte (DIN 53902, Teil 1) untersucht. Den Laugen wurden steigende Mengen eines Testschäumers (P3^R optenit) zugesetzt und die Schaummengen nach 5 mal 100 Schlägen gemessen. Die hierbei ermittelten Werte sind Tabelle 4 in Beispiel 6 zu entnehmen.

Je geringer die Schaummengen sind, um so besser ist die schauminhibierende Wirkung des Reinigerkonzentrats. Schaum stört den Reinigungsprozeß bei der Flaschenreinigung außerordentlich stark.

Beispiel 1

Durch Zusammenmischen der folgenden Komponenten wurde ein Reinigerkonzentrat zur erfindungsgemäßen Verwendung hergestellt (alle Prozentangaben in Gew.-%):

31.75 % Kondenswasser.

0.25 % Kaliumiodid,

10.00 % Phosphorsäure (75 %ig).

10.00 % Gluconsäure (50 %ig).

6.00 % Aminotris(methylenphosphonsäure) (50 %ig),

2.00 % 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure (60 %ig),

3.00 % 2-Phosphono-butan-1.2.4-tricarbonsäure (50 %ig),

2.00 % Addukt von Nonylphenol an 9.5 mol EO,

13.00 % Addukt von Ethylendiamin an 30 mol EO und 60 mol PO,

11.00 % Addukt von Propylenglykol an 4.5 mol EO und 29,8 mol PO und

11.00 % Addukt von Kokosamin an 12 mol EO.

Beurteilung der Stabilität

Dieses Reinigerkonzentrat war über den gesamten getesteten Temperaturbereich klar und somit stabil; eine Phasentrennung wurde nicht beobachtet. In Abwesenheit des Additionsproduktes aus Kokosamin und 12 mol EO erhielt man kein klares, lagerstabiles Produkt.

Etikettenablösung

Etiketten-Ablöseversuche wurden an unterschiedlichen Getränkeflaschen durchgeführt, die ausnahmslos mit Chromalux^R-Etiketten versehen waren. Dabei wurden Reinigerlösungen auf die verschiedenen Flaschen zur Anwendung gebracht, die einen NaOH-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Reiniger-Wirkstoffkonzentratgehalt von 0,2 Gew.-% aufwiesen.

Die Ablösezeiten sind für die unterschiedlichen Versuchsbedingungen und Flaschensorten in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Zum Vergleich wurden Reinigerlösungen verwendet, die 1,5 Gew.-% NaOH und 0,2 Gew.-% Wirkstoffkonzentrat der in den nachfolgenden Vergleichsbeispielen 1 und 2 angegebenen Konzentrat-Zusammensetzungen unter Verwendung von Natriumcumolsulfonat bzw Isopropanol als Lösungsvermittler - enthielten.

5

Tabelle 1

10

Ablösezeiten im Etiketten-Ablöseversuch

15

Flaschen ¹⁾	Temp. Wasser- (°C)	härte (°d)	Ablösezeiten (sec) bei Verw. einer Lösung aus		
			Bsp.1	Vgl.-Bsp.1	Vgl.-Bsp.2
A	65	18	260	277	511
B	65	18	232	-	491
C	70	18	202	283	-
D	70	18	245	-	365
E	70	18	125	-	410
D	70	18	290	328	453
F	70	18	283	425	650
C	70	18	333	383	431

20

25

30

Anmerkungen:¹⁾ Flaschenmaterial:A: 1-l-Flaschen Apfelsaft, Fanta^R, Cappy^R, Sprite^R

35

B: 1-l-Flaschen Lift^R-Zitrone, Sprite^R, Fanta^RC: 1-l-Flaschen Sprite^RD: 1-l-Flaschen Coca-Cola^RE: 1-l-Flaschen Coca-Cola^R light

40

F: 0,5-l-Flaschen Coca-Cola^RErgebnis:

45

Wie sich aus den Werten in Tabelle 1 ergibt, lassen sich Etiketten unter vergleichbaren Bedingungen mit den erfindungsgemäß verwendeten Reinigerlösungen deutlich besser und schneller ablösen als mit Reinigerlösungen aus dem Stand der Technik.

50

Vergleichsbeispiel 1

In analoger Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Reinigerkonzentrat durch Zusammenmischen der nachfolgenden Komponenten hergestellt (alle Angaben in Gew.-%):

29,25 % Kondenswasser,

0,25 % Kaliumiodid,

55

10,00 % Phosphorsäure (75),

10,00 % Gluconsäure (50 %ig),

6,00 % Aminotris(methylenphosphonsäure) (50 %ig),

2,00 % 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 %ig),

3,00 % 2-Phosphono-butan-1.2.4-tricarbonsäure (50 %ig),

2,00 % Addukt von Nonylphenol an 9,5 mol EO.

5,00 % Addukt von Ethylendiamin an 30 mol EO und 60 mol PO,
 0,50 % Addukt von Cetyl-Oleyl-Fettalkohol (Ocenol[®]) an 2 mol EO,
 8,00 % Addukt von Ethylendiamin an 8 mol EO und 52 mol PO,
 24,00 % Natriumcumolsulfonat (40 %ig).

Daraus wurde entsprechend der in Beispiel 1 geschilderten Vorgehensweise eine Reinigerlösung hergestellt, in der die Wirkstoffkonzentrat-Menge bei 0,2 % lag und die zusätzlich noch 1,5 Gew.-% NaOH enthielt. Die Ablösezeiten im Etiketten-Ablöseversuch sind der vorangehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten wurde in einer der Herstellung in Beispiel 1 entsprechenden Weise ein Reinigerkonzentrat hergestellt, das in einer Menge von 0,2 % Konzentrat einer Reinigungslösung für eine automatische Flaschenwaschanlage zugesetzt wurde, die 1,5 Gew.-% NaOH enthielt.

11,25 % Kondenswasser,
 0,25 % Kaliumiodid,
 40,00 % Phosphorsäure, 75 %ig,
 12,00 % Aminotris(methylenphosphonsäure), 50 %ig,
 5,00 % 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 50 %ig,
 5,00 % 1-Hydroxyethan-1-1-diphosphonsäure, 60 %ig,
 6,50 % Isopropanol, 80 %ig,
 19,00 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (Lorol[®])-9,1 mol EO-butylether,
 1,00 % Addukt von Cetyl-Oleyl-Fettalkohol (Ocenol[®]) an 2 mol EO.

Die mit einer dieses Konzentrat enthaltenden Reinigerlösung erzielten Ablösezeiten im Etiketten-Ablöseversuch sind ebenfalls der vorangehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Auflösung von Aluminium-Flaschenhalsfolien

Mit den in Beispiel 1 sowie in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 angegebenen Reinigerkonzentraten wurden jeweils Reinigungslösungen (0,2 % Reinigerkonzentrat und 1,5 % Natriumhydroxid) bereitet und die Dauer der Auflösung von Aluminium-Flaschenhalsfolien bestimmt (Versuchsbedingungen: Wasser 0°d, Temperatur 75°C).

Tabelle 2

Auflösezeit in Minuten

Versuch	Reinigerlösung mit Konzentrat gemäß		
	Bsp. 1	Vergl.Bsp. 1	Vergl.Bsp. 2
1	4,93	6,15	6,38
2	6,27	7,08	7,52

Der Vergleich zeigt, daß auch in diesem Falle die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettamine im Reinigerkonzentrat zu kürzeren Auflösezeiten und damit zu einem besseren Ergebnis führte.

Beispiele 2 bis 4

Entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Herstellungsweise wurden Reinigerkonzentrate entsprechend den nachfolgenden Rezepturen hergestellt:

2.
 50,75 % Kondenswasser,
 0,25 % Kaliumiodid,
 25,00 % Phosphorsäure (75 %ig),

- 2,00 % 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure (60 %ig),
 5 1,00 % Amino(trimethylenphosphonsäure) (50 %ig),
 1,00 % 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure (50 %ig),
 16,00 % C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (Lorol[®])-9.1 mol EO-butylether;
 1,00 % eines Adduktes von Fettalkohol an 2 mol EO und
 3,00 % Addukt von Kokosamin an 12 mol EO.
 10 3.
 38 % Kondenswasser,
 22 % 2-Phosphonobutan-1.2.4-dicarbonsäure (50 %ig),
 22 % C₁₂₋₁₈ -Fettalkohol (Lorol[®])-9.1 mol EO-butylether,
 15 % Isopropanol (80 %ig) und
 15 3 % Addukt von Kokosamin an 12 mol EO.
 Hierbei handelt es sich um ein phosphatfreies Reinigerkonzentrat.
 4.
 31.75 % Kondenswasser,
 0,25 % Kaliumiodid,
 20 10,00 % Phosphorsäure (75 %ig),
 10,00 % Gluconsäure (50 %ig),
 6,00 % Aminotris(methylenphosphonsäure) (50 %ig),
 2,00 % 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure,
 3,00 % 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure (50 %ig),
 25 2,00 % Addukt von Nonylphenol an 9,5 mol EO,
 13,00 % Addukt von Ethylendiamin an 30 mol EO und 60 mol PO,
 11,00 % Addukt von 1,2-Propylenglykol an 4,5 mol EO und 29,8 mol PO und
 11,00 % Addukt von Kokosamin an 12 mol EO.

Die Reinigerkonzentrate waren unmittelbar nach ihrer Herstellung klar und zeigten keine Separation einzelner Komponenten. Die Lösungen blieben auch nach längerer Lagerzeit (3 Monate bis 1 Jahr) bei 5°C und bei 50°C klar und veränderten sich optisch auch nicht, nachdem sie eingefroren und wiederaufgetaut worden waren.

Beispiel 5

- 35 Mit den einzelnen Fettaminethoxylaten wurden Wirkstoffkonzentrate folgender Zusammensetzung hergestellt:
 10,0 % Phosphorsäure (75 %ig)
 10,0 % Gluconsäure (50 %ig)
 40 6,0 % Aminotris(methylenphosphonsäure) (50 %ig)
 2,0 % 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure (60 %ig)
 3,0 % 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure (50 %ig)
 2,0 % Addukt von Nonylphenol an 9,5 mol EO
 13,0 % Addukt von Ethylendiamin an 30 mol EO und 60 mol PO
 45 0,5 % Kaliumiodid
 11,0 % Addukt von Propylenglykol an 4,5 mol EO und 29,8 mol PO
 31,5 % Wasser
 11,0 % Fettaminethoxylat gemäß Tabelle 3.

Die Etiketten-Ablöseversuche wurden mit handetikettierten Flaschen durchgeführt.

- 50 Etikettensorte: Sprite[®] (Chromalux)
 Etikettenleim: Optal[®] 350

Versuchsdurchführung und Apparatur sind der Veröffentlichung "Zur Frage der Etikettenablösung von Getränketaschen, Teil II". Brauwelt 120(1980) Nr 41. S. 1492 bis 1499. zu entnehmen. Laugenzusammensetzung:

- 55 1.5 % NaOH
 0,2 % Wirkstoffkonzentrat
 Wasser 0 ° d
 70 °C ..

Die Ablösezeiten sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

5

Tabelle 3
Durchschnittliche Ablösezeiten (min)

10	Addukt von Kokosamin	an	2 mol EO	5,40
	" "	"	5 mol EO	5,47
	" "	"	12 mol EO	4,70
	" "	"	15 mol EO	3,71
15	" Talgfettamin	"	2 mol EO	4,92
	" "	"	15 mol EO	4,17
	" Oleylamin	"	5 mol EO	5,52
20	" "	"	15 mol EO	4,31
	" Oktadecylamin	"	5 mol EO	5,27

Beispiel 6

25

Schaumverhalten

Wie oben angegeben, wurden Reinigungslösungen, die ethoxylierte Fettamine in unterschiedlichen Konzentrationen enthielten, auf ihr Schaumverhalten überprüft. Der verwendete Testschäumer war p3^R optenit. Die Laugen hatten folgende Zusammensetzung:

30

1,5 % NaOH

0,2 % Reinigerkonzentrat mit dem jeweilig angegebenen ethoxylierten Fettamin

Rest: Wasser (0° dH)

Prüftemperatur: 65°C

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

35

40

45

50

55

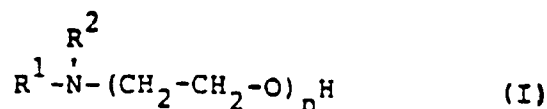
Tabelle 4 Prüfung des Schaumvermögens
Schaumvolumina (ml)

Testschäumer- zusatz (ppm)	Kokosamin + 2 EO	+ 5 EO	+ 12 EO	+ 15 EO	Talgfettamin + 2 EO + 15 EO	Oleyamin + 5 EO + 15 EO	Oktadecyl- amin + 15 EO	Talgfettpropylendiamin + 10 EO + 15 EO
0	10	10	5-10	5-10	5-10	5-10	5	5-10
100	20	20	15	20	5-10	5	5	10
200	20	20	20	20	5-10	5-10	5-10	15
300	20	20	20	20	15	5-10	5-10	15
400	20	20	30	30	15	15	15	20
600	20	20	30	30	15	20	25	30
800	25	20	35	35	20	20	25	30
1000	30	25	40	40	20	20	30	40
1200	25	20	40	40	20	20	30	40
1400	25	25	40	50	25	20	30	40
1600	25	30	50	50	30	20	30	40
1800	25	30	50	50	30	30	35	40
2000	25	50	50	60	50	90	60	50
2200	25	140	60	70	140	220	220	50
2400	40	290	90	100	290	> 300	> 300	60
2600	100	> 300	100	100	> 300			70
3000	> 300		> 300	280	190			130
3200				> 300	> 300			280
3400								> 300

Patentansprüche

1. Verwendung eines oder mehrerer ethoxycylierter Fettamine der allgemeinen Formel (I)

5



10

in der

n

für eine ganze Zahl von 2 bis 30.

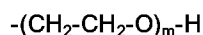
R¹

für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen und

R²

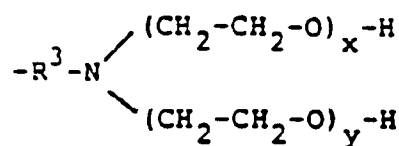
für eine Gruppe

15



oder eine Gruppe

20



25

steht, wobei

R³

einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen.

m, x und y

jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 30 bedeuten

als Lösungsvermittler in Reinigerkonzentraten für Reinigungsmittellösungen zur Flaschenreinigung, wobei die ethoxylierten Fettamine in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Konzentrate, eingesetzt werden.

30

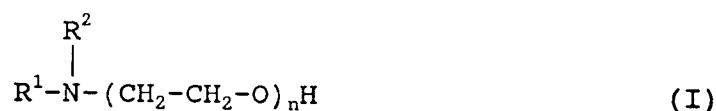
2. Verwendung eines oder mehrerer ethoxylierter Fettamine der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, wobei die Summen (n + m) bzw. (n + x + y) im Bereich von 10 bis 15 liegen.

35

Claims

1. The use of one or more ethoxylated fatty amines corresponding to general formula (I):

40



45

in which

n

is an integer of from 2 to 30,

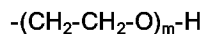
R¹

represents a straight-chain or branched-chain, saturated or unsaturated alkyl radical containing from 8 to 24 carbon atoms,

R²

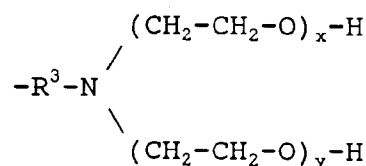
represents a group of the formula

50



or a group of the formula

55



where R³ is an alkylene radical containing from 2 to 6 carbon atoms and

5 m, x and y are each an integer of from 0 to 30,
as solubilizers in detergent concentrates for detergent solutions for washing bottles, the ethoxylated fatty amines being used in quantities of 1 to 15% by weight, based on the total composition of the concentrates.

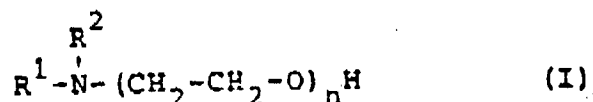
2. The use of one or more ethoxylated fatty amines corresponding to general formula (I) as claimed in claim 1, the sums (n + m) and (n + x + y) being in the range of from 10 to 15.

10

Revendications

1. Mise en oeuvre d'une ou de plusieurs amines grasses éthoxylées de la formule générale (I)

15



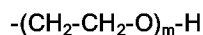
20

dans laquelle

n représente un nombre entier de 2 à 30,

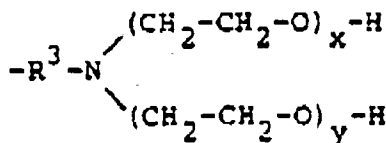
R¹ correspond à un radical alkyle saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée, comportant 8 à 24 atomes de C, et

25 R² est un groupement



ou un groupement

30



35

dans lequel

R³ représente un radical alkylène, comportant 2 à 6 atomes de C,

m, x et y correspondent chacun à un nombre entier de 0 à 30,

comme solubiliseurs dans des concentrés de produits nettoyants pour des solutions nettoyantes pour le lavage des bouteilles, les amines grasses éthoxylées étant mises en oeuvre en quantités de 1 à 15% en poids rapportées à la composition totale des concentrés.

40

2. Mise en oeuvre d'une ou de plusieurs amines grasses éthoxylées de la formule générale (I) selon la revendication 1, dans laquelle les sommes (n + m) ou (n + x + y) sont comprises dans l'intervalle de 10 à 15.

45

50

55