

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87106038.0

51 Int. Cl.4: **C11D 1/44** , **C11D 3/30**

22 Anmeldetag: 24.04.87

30 Priorität: 02.05.86 DE 3614825

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

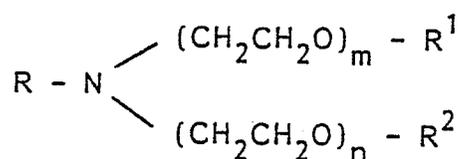
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

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

72 Erfinder: **Piorr, Robert, Dr.**
Kieselei 12
D-4030 Ratingen-Hösel(DE)
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath 2(DE)

54 **Verwendung von Alkylaminopolyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.**

57 Als Schauminhibitoren für schwachschäumende Reinigungsmittel eignen sich Alkylamino-polyethylenglykolether der Formel



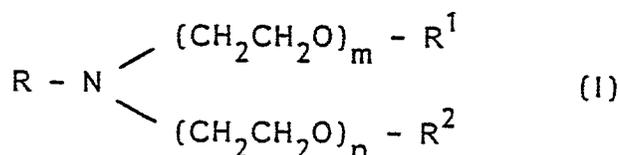
in der R einen Alkyl-oder Alkenylrest mit 6 bis 20 C-Atomen, die Reste R¹ und R² gleiche oder ungleiche Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen und die Indices m und n gleiche oder verschiedene Zahlen von 3 bis 20 bedeuten. Die Summe der Zahlen m + n beträgt 5 bis 25. Die Schauminhibitoren sind gegenüber starken Alkalien und starken Säuren beständig. Ihre Anwendungskonzentration beträgt 10 bis 500 ppm.

Verwendung von Alkylaminopolyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylaminopolyethylenglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte wäßrige Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas- und Keramik und Kunststoffoberflächen enthalten in der Regel Substanzen, die in der Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzuwirken. Der Einsatz von schaumdrückenden Zusätzen ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Daneben kann die Verwendung von Antischaummitteln auch aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reinigungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaumbildung Anlaß geben, beispielsweise Aniontenside oder bei Arbeitstemperatur - schäumende nichtionische Tenside.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylaminopolyethylenglykolethern der nachstehenden Formel I als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel



in der R für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, R¹ und R² unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, m und n unabhängig voneinander Zahlen von 3 bis 20 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe aus m und n 5 bis 25 beträgt.

Die Reste R, R¹ und R² können geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise stellt R einen geradkettigen Alkylrest oder in 2-Stellung methylverzweigten Alkylrest (Oxosynthese-Rest) mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen dar. Geeignete Reste sind Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylreste sowie deren Gemische, wie sie in synthetischen Gemischen vorliegen oder aus natürlichen Fettrohstoffen gewonnen werden, z. B. Cocosalkylreste oder Talgalkylreste. Die Reste R¹ und R² weisen vorzugsweise 3 bis 6 und insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatome auf. Beispiele hierfür sind Propyl-, i-Propyl-, Butyl- und i-Butylreste. Die Indices m und n stehen vorzugsweise für 3 bis 10, wobei ihre Summe vorzugsweise 5 bis 15 beträgt.

Die Herstellung der Verbindungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise indem man Alkylamine der Formel R - NH₂ ethoxyliert, die gebildeten Polyglykolether in die Alkalialkoholate überführt und mit Alkylchloriden oder Alkylbromiden umsetzt (WILLIAMSON-Veretherung). Die Veretherung kann mit einem Überschuß an Alkylhalogenid durchgeführt werden, der nach beendeter Umsetzung wieder destillativ entfernt wird. Die Veretherung kann beispielsweise bei 60 bis 120 °C durchgeführt werden und nimmt, je nach gewählter Temperatur, etwa 1/2 bis 6 Stunden in Anspruch. Bei Verwendung niedrigsiedender Alkylchloride (Propylchlorid 47 °C, Butylchlorid 80 °C) kann auch im Druckgefäß gearbeitet werden. Nach beendeter Umsetzung wird das überschüssige Alkali zweckmäßigerweise neutralisiert und zusammen mit dem bei der Veretherung entstandenen Alkalihalogeniden abfiltriert.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel I sind in reiner Form farblos und bei Raumtemperatur flüssig.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder in Kombination mit anderen Schauminhibitoren, insbesondere mit Polyethylenglykolethern eingesetzt werden, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen erhältlich und in der DE-PS 33 15 952 (D 6562) beschrieben sind. Derartige Gemische aus den Polyglykolethern der Formel I und den oben definierten endgruppenverschlossenen Polyglycerinpolyglykolethern im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1, vorzugsweise von 2,3 : 1 bis 9 : 1 besitzen eine besonders ausgeprägte schaumdrückende Wirkung.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig. Sie zeichnen sich durch eine hohe Alkali- und Säurestabilität und eine sehr wirksame Schauminhibierung in schwach sauren bis stark alkalischen Reinigungslösungen aus.

Die Reinigungsmittel, in denen die Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß zur Anwendung kommen, können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile, wie Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls auch antimikrobielle Wirkstoffe und/oder organische Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen nichtionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykoether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, und anionaktive Netzmittel, wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Zitronensäure, Nitriooessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren, Aminotri-(methylene phosphonsäure) und Ethylendiamintetra-(methylene phosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z. B. Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfractionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe und freie Alkylolamine enthalten.

Unter Reinigungsmitteln werden im Zusammenhang mit der Erfindung einmal die zur direkten Anwendung auf die zu reinigenden Substrate bestimmten wäßrigen Lösungen verstanden. Daneben umfaßt der Begriff Reinigungsmittel auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und festen Mischungen.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark alkalisch sein.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I werden den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2 500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, ausmacht.

Beispiele

Herstellung der Verbindungen

341 g (0,65 Mol) eines mit 10 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten n-Octylamins wurden mit 164 g Kaliumhydroxid (Wassergehalt 11 %, auf KOH bezogen 2,6 Mol) vermischt. Anschließend wurden 240,5 g n-Butylchlorid (2,6 Mol) hinzugefügt und das Gemisch unter Rühren in einer Inertgasatmosphäre 4 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Neutralisation des überschüssigen Alkalis mit Essigsäure wurden überschüssiges Butylchlorid und Wasser abdestilliert, zuletzt im Vakuum bei 150 °C. Das noch warme Produkt wurde durch Filtrieren von ausgefällten Salzen befreit. Das Produkt wies eine Aminzahl von 83 und eine Hydroxylzahl von 12 auf, d. h. es lagen noch geringe Anteile an Hydroxylgruppen vor. Der Trübungspunkt lag unter 5 °C.

In gleicher Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen synthetisiert.

T a b e l l e 1

Bei- spiel	R	m + n	R ¹ , R ²	Amin- zahl	OHZ
1	n-Octyl	10	n-Butyl	83	12
2	n-Dodecyl	10	n-Butyl	82	16
3	n-Tetradecyl	10	n-Butyl	78	14
4	n-Hexadecyl	10	n-Butyl	80	18
5	n-Octadecyl	10	n-Butyl	74	28
6	n-Dodecyl	6	n-Butyl	86	10
7	n-Dodecyl	14	n-Butyl	80	15
8	n-Decyl	10	n-Propyl	82	12

Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerinpolyethylenglykolethern gemäß DE-PS 33 15 962

In einem Autoklaven wurden 137 g Polyglycerin (Hydroxylzahl 961) in Gegenwart von 3 g Natriumethylat mit 1 488 g Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis 1 : 10,9) bei 180 °C und 10 bar umgesetzt. Es wurden 1 313 g Polyglycerinethylenglykolether mit einer Hydroxylzahl von 113 erhalten.

350 g des erhaltenen Produkts, 171 g n-Hexylchlorid und 228 g 75gew.%ige Natriumhydroxidlösung wurden 4 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser von 50 °C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Nicht umgesetztes Hexylchlorid und Wasser wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf 150 °C im Vakuum entfernt. Es wurden 281,5 g Polyglycerinpolyethylenglykolhexylether (Polyglycerin + 10,9 Butyl-EO) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5. Das Reaktionsprodukt wird im folgenden als Produkt B bezeichnet.

Prüfung der Entschäumerwirkung

Die Prüfung der Antischaumwirkung erfolgte mit Testlösungen, die 1 Gew.-% Natriumhydroxid und 0,03 Gew.-% (300 ppm) Entschäumer enthielten. Diese Lösungen wurden im Verlauf der Tests in Sprüngen von jeweils 100 ppm steigende Mengen von Triethanolamintetrapropylenbenzolsulfonat als Testschäumer zuge-
setzt.

Jeweils 200 ml der Testlösungen wurden bei 65 °C in der Schaumschlagapparatur nach DIN 53 902 geprüft. Das Schaumvolumen in ml wurde jeweils 5 Sekunden nach einer Serie von 100 Schlägen in 100 Sekunden abgelesen. Für jede Testschäumerkonzentration wurde ein Durchschnittswert aus 5 Einzelmessungen ermittelt. Aus den erhaltenen Ergebnissen ist in der zweiten Spalte der nachstehenden Tabelle 2 jeweils das Schaumvolumen angegeben, das bei einer Testschäumerkonzentration von 1 000 ppm beobachtet wurde. Als zweiter repräsentativer Meßwert ist in der dritten Spalte der Tabelle 2 die Testschäumerkonzentration angegeben, bei der zum ersten Mal ein Schaumvolumen über 200 ml gemessen wurde.

55

T a b e l l e 2

Entschäumer nach Beispiel	ml Schaum bei 1000 ppm Testschäumer	ppm Testschäumer bei 200 ml Schaum
1	35	2 100
2	30	2 000
3	40	1 800
4	45	1 600
5	45	1 500
6	40	1 800
7	30	2 000
8	50	1 400

Beispiel 9

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Flaschenreinigungsmittel folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile) hergestellt:

- 80 GT Ätznatron
- 12 GT Natriumtripolyphosphat
- 5 GT Natriumsilikat (Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 3,35$)
- 3 GT Produkt gemäß Beispiel 1

Mit einer 1gew-%igen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden Milchflaschen bei 80 °C in einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit einer Laugenzone und einer Stundenleistung von 18 000 Flaschen gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Beispiel 10

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 80 GT Natriumtripolyphosphat
- 20 GT Produkt gemäß Beispiel 6

In einer Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugenzonen und einer Stundenleistung von 80 000 Flaschen wurden bei 85 °C Bierflaschen gereinigt. Die Bierflaschen waren mit Papieretiketten unter Verwendung eines Kaseinleims etikettiert, der sonst zu starkem Schäumen in den Tauchbädern führt. Wurde als Reinigungslösung 1,5gew-%ige Natronlauge eingesetzt, die 0,15 Gew.-% des oben beschriebenen Wirkstoffgemisches enthält, so konnte die Anlage ohne störende Schaumentwicklung betrieben werden.

Beispiel 11

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 5
 40 GT Na-Ethylendiamintetraacetat
 20 GT Natriumtripolyphosphat
 30 GT Natriumglukonat
 10 GT Produkt gemäß Beispiel 1

10 In einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit zwei getrennten Laugenzonen und einer Stundenleistung von 24 000 Flaschen wurden Weinflaschen bei 85 °C gereinigt. Als Reinigungslösung wurde 1,5gew.-%ige Natronlauge verwendet, der 0,5 Gew.-% des oben beschriebenen Konzentrates zugesetzt worden waren. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

15

Beispiel 12

20 Durch Auflösen der Komponenten in Phosphorsäure wurde ein Reinigungsmittelkonzentrat der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 5 GT Aminotri-(methylenphosphonsäure)
 10 GT 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
 5 GT Phophonobutantricarbonsäure
 25 27 GT Produkt gemäß Beispiel 1
 3 GT Produkt B
 10 GT Ethanol
 40 GT Phosphorsäure, 75 Gew.-%

30 In einer konventionellen Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugenbädern wurden Mineralwasserflaschen bei 80 °C gereinigt. Als Reinigungslösung diente eine 2gew.-%ige Natronlauge, der 0,1 Gew.-% des oben beschriebenen Konzentrates zugesetzt worden war. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

Beispiel 13

Für die Reinigung von metallischen Oberflächen im Spritzverfahren wurde ein lagerstabiles Reinigungsmittel der nachstehenden Zusammensetzung durch mechanisches Vermischen der Komponenten hergestellt:

- 40
 80 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
 16 GT Natriumtripolyphosphat
 4 GT Kokosamin + 12 EO
 1 GT Produkt gemäß Beispiel 1

45 Die Schaumbildung und der Schaumzufall einer 2gew.-%igen Lösung dieses Reinigungsmittels wurde nach DIN 53 902 bei 60 °C im Vergleich zu einem Mittel ohne Zusatz von Produkt A, jedoch sonst gleicher Zusammensetzung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

50

55

T a b e l l e 3

Reinigungsmittel	ml Schaum nach min.			
	0	1	2	10
Vergleich	530	140	0	0
erfindungsgemäß	160	10	0	0

Beispiel 14

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 4,5 GT Produkt gemäß Beispiel 1
- 0,5 GT Produkt B

Mit einer 4gew.-%igen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei 60 °C im Tauchverfahren gereinigt. Die Entfettungswirkung war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Beispiel 15

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 30 GT Natriumcaprylat
- 10 GT Borax
- 14 GT Natriumtripolyphosphat
- 10 GT Triethanolamin
- 2 GT Monoethanolamin
- 6 GT Produkt gemäß Beispiel 1
- 78 GT Wasser

Mit einer 1,5gew.-%igen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Eisenoberflächen bei 50 bis 55 °C im Spritzverfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

Beispiel 16

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

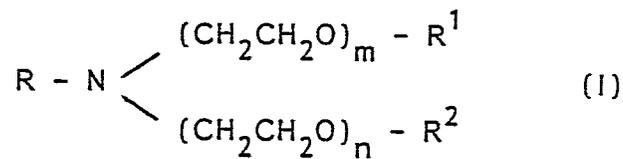
- 25 GT Diethanolaminsalz der Isononansäure

20 GT Diethanolamin
 1 GT Benzotriazol
 4 GT Produkt gemäß Beispiel 6
 50 GT Wasser

- 5 Eine 1gew.-%ige Lösung dieses Reinigungsmittels wurde bei 50 bis 55 °C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet

10 Ansprüche

1. Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylaminopolyethylenglykolethern der nachstehenden Formel I als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel



in der R für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, R¹ und R² unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, m und n unabhängig voneinander Zahlen von 3 bis 20 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe aus m und n 5 bis 25 beträgt.

- 25 2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, worin R¹ und R² Alkylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen.
3. Verwendung von Verbindungen nach den Ansprüchen 1 und 2, worin m und n unabhängig voneinander 3 bis 10 bedeuten, wobei ihre Summe 5 bis 15 beträgt.