

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89108904.7

51 Int. Cl.4: **C11D 1/72 , C11D 1/825**

22 Anmeldetag: 18.05.89

30 Priorität: 27.05.88 DE 3818014

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.89 Patentblatt 89/48

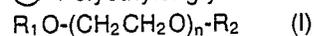
84 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

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

72 Erfinder: **Schmid, Karl-Heinz, Dr.**
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Herman-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath 2(DE)

54 **Schaumdrückende Alkylpolyglykoether für Reinigungsmittel.**

57 Polyethylenglykoether der allgemeinen Formel (I)



in der

R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 C-Atomen,

R₂ einen Alkylrest mit 8 bis 10 C-Atomen und

n eine Zahl von 2 bis 8

mit der Maßgabe bedeuten, daß für die Ausführungsform R₂ = C₈-Alkylrest für n der Zahlenwert von 2 bis 6 gilt, werden als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel verwendet.

EP 0 343 504 A1

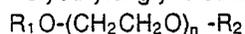
Schaumdrückende Alkylpolyglykolether für Reinigungsmittel (II)

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Endgruppenverschlossener Polyethylenglykolether als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln. Die neuen Hilfsmittel der Erfindung sollen insbesondere auch dazu geeignet sein, bei stark schaum erzeugenden Reinigungsprozessen, beispielsweise bei der maschinellen Geschirrspülung für Haushalt und Gewerbe, oder z.B. bei der maschinellen Reinigung von Flaschen in der Getränkeindustrie eine unerwünschte Schaumbildung zu unterdrücken.

Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas- und Keramikoberflächen, 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, wie z.B. bei der Geschirreinigung der aus Nahrungsmitteln entstehende Schaum bzw. bei der Flaschenwäsche der durch das Ablösen und die Zersetzung von Etiketten durch Natronlauge gebildete Schaum. 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. Ein Beispiel hierfür sind die in Reinigungsmitteln in weitem Umfang eingesetzten Aniontenside.

Als schaumdrückende Zusätze werden seit langem Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen im Molekül eingesetzt. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole - siehe beispielsweise DE-PS 12 80 455 und DE-PS 16 21 592 - und an aliphatische Polyamine - vgl. beispielsweise DE-PS 12 89 597 und DE-PS 16 21 593 - sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylendiamin - vgl. DE-PS 19 44 569 - in der Praxis bewährt. Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben einer guten schaumdrückenden Wirkung auch die für die Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht hinreichend biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vorschriften zu genügen.

Eine Klasse hochwirksamer und gleichzeitig biologisch abbaubarer Entschäumungshilfsmittel ist in der DE-OS 33 15 951 beschrieben. Geschildert wird dort die Verwendung von Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel (I)



wobei in dieser Formel

R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und

n eine Zahl von 7 bis 12

bedeuten.

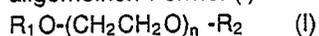
In der Praxis besonders bewährt hat sich ein Produkt dieser Art, in dem der Rest R₁ einen Fettalkoholrest mit 12 bis 18 C-Atomen und R₂ den n-Butylrest bedeuten, wobei n für die Zahl 10 steht.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß man noch wirkungsvollere Hilfsmittel der hier betroffenen Art dadurch erhalten kann, daß die zuletzt erwähnten Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolether in ihrer Struktur leicht variiert werden. Im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist es dabei nicht nur möglich, eine allgemeine Wirkungssteigerung unter Erhalt der physiologischen Unbedenklichkeit und biologischen Abbaubarkeit dieser schaumdrückenden Zusatzstoffe einzustellen, mit den jetzt beschriebenen variierten Ethylenglykolethern erschließt sich insbesondere ein verbessertes Arbeiten im niedrigeren Temperaturbereich, beispielsweise also im Bereich der Raumtemperatur oder nur schwach erhöhter Temperaturen.

Hier liegt gegenüber den vorbekannten schaumdrückenden Zusätzen eine sehr wichtige Erweiterung. Es ist bekannt, daß in gewerblichen Reinigungsprozessen häufig Spülprozesse gerade bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden sollen, um beispielsweise eine energiesparende Vorreinigung durchzuführen. Konventionelle, schaumdrückende Zusatzstoffe zeichnen sich häufig dadurch aus, daß sie im Temperaturbereich von etwa 50 °C und darüber sehr wirkungsvoll der Schaumbekämpfung dienen, ihre Einsatz bei Temperaturen von etwa 20 °C führt aber zu einer vergleichsweise schwächeren Schaumdämpfung. Überraschenderweise zeigt sich, daß die im Nachfolgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Zusatzstoffe gerade bei niedrigen Temperaturen besondere Wirksamkeit entfalten und diese Eigenschaft auch dann zeigen, wenn sie mit strukturähnlichen, vorbekannten Komponenten verschnitten werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Polyethylenglykolethern der

allgemeinen Formel (I)



in der

R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 C-Atomen,

5 R₂ einen Alkylrest mit 8 bis 10 C-Atomen und

n eine Zahl von 2 bis 8

bedeuten,

als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel. Für die Ausführungsform R₂ = C₈-Alkylrest gilt für n der Zahlenwert von 2 bis 6.

10 Die bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten einen Rest R₁ der angegebenen Art mit 8 bis 10 C-Atomen. Als bevorzugter Rest R₂ liegt in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Decylrest vor und zwar insbesondere der n-Decylrest. Die bevorzugten Werte für n in der allgemeinen Formel (I) liegen bei 2 bis 6 und insbesondere bei 4 bis 6.

15 Die entscheidende Abwandlung der erfindungsgemäßen Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) gegenüber den strukturähnlichen Verbindungen der zuvor genannten DE-OS 33 15 951 liegt in der Variation des Restes R₂. Erfindungsgemäß ist die Kohlenstoffzahl dieses Restes gegenüber den vorbeschriebenen Resten erhöht, und liegt bei wenigstens 8 C-Atomen.

20 Die Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyglykolether der Formel (I) erfolgt entsprechend den Angaben der DE-OS 33 15 951. So setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole höherer Kohlenstoffzahl mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 8 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese mit geradkettigen oder
25 verzweigten C₈ bis C₁₀-Alkylhalogeniden durchgeführt. Besondere Bedeutung kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns dem n-Decylrest für den Rest R₂ aus der allgemeinen Formel (I) zu. Beispiele für eine solche abschließende Veretherung sind dementsprechend n-Decylhalogenide, wie n-Decyliodid. Die Erfindung ist allerdings hierauf nicht beschränkt, weitere Beispiele sind n-Octylchlorid, 2-Ethylhexylchlorid, n-Nonylchlorid, i-Nonylchlorid und n-Decylchlorid.

30 Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 10 bis 50 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyglykolether der Formel (I) eingesetzt, in denen n eine Zahl von 4 bis 6 bedeutet.

35 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) werden in einer wichtigen Ausführungsform in Abmischung mit sturkturgleichen Polyethylenglykolethern eingesetzt, in denen jedoch der Rest R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen bedeutet und n eine Zahl von 7 bis 12, und bevorzugt von 8 bis 10 ist. In dieser Ausführungsform sieht damit die Erfindung vor, die hier beschriebenen Polyglykolether mit den schaumdrückenden Zusatzstoffen aus der DE-OS 33 15 951 zu verschneiden. Geeignet sind für diese Ausführungsform Mischungsverhältnisse der beiden Typen im Bereich von 10 bis 90 zu 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Gewichtsverhältnissen von 60 bis 40 zu 40 bis 60 Gew.-%. Ein Anwendungsgebiet für solche Mischungen sind z.B. die maschinellen Flaschenreiniger oder Reinigungsmittel für die Milchwirtschaft.

45 Auch die erfindungsgemäß jetzt zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) zeichnen sich durch eine hohe Alkali- und Säurestabilität aus. Ihre schaumverhindernde Wirkung in alkalischen und neutralen Reinigungsflotten ist im angegebenen Sinne verstärkt, darüberhinaus erfüllen sie die gesetzlichen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit.

50 Ein weiteres Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) sind z.B. flüssige oder pulverförmige Reinigungsmittel für die maschinelle Geschirrspülung für Haushalt und Gewerbe. Dabei hat die Verwendung dieser Substanzen bei Pulverreinigern den zusätzlichen Effekt, daß diese Substanzen als Antibackmittel ("Anticakingmittel") in der Weise wirken, daß sie einerseits das Zusammenkleben der Pulverkörner bei Lagerung der Pulverprodukte verhindern und somit eine gute Rieselfähigkeit der Pulver erhalten und andererseits auch den beim Bewegen der Pulver als Abrieb sich bildenden Staub zu binden vermögen. Die erfindungsgemäßen Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) werden dabei in kontrollierter Weise auf die trockenen bewegten und dadurch gut gemischten festen Granulatbestandteile, welche aus Gerüstsubstanzen, Alkalimetallcarbonaten und Silikaten bestehen, aufgesprüht. Als Granulatoren können Lödige- und Eirich-Mischer verwendet werden.

55 Die Reinigungsmittel, in denen die Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Erfindung zur Anwendung kommen, können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile wie Netzmittel, Gerüstsubstanzen

und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls auch organische Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen nichtionogene oberflächenaktive Verbindungen wie Polyglykoether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, sowie 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 Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 2-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), 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/oder Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie 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 aber auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und feste Mischungen.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können sauer bis stark alkalisch sein; sie werden in der Regel bei Temperaturen von etwa 20 bis 90 °C eingesetzt.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schaumdämpfung der erfindungsgemäß ausgewählten Zusatzstoffe - und im Vergleich dazu strukturähnlicher, jedoch nicht in den Rahmen der Erfindung fallender Zusatzstoffe - nach folgenden Prüfmethode ermittelt, wie nachstehend beschrieben wird:

Methode 1

In einem doppelwandigen 2 l-Meßzylinder werden 300 ml einer 1 %igen wäßrigen Natronlauge auf 20 °C temperiert. Anschließend wird der jeweils ausgewählte schaumdrückende Zusatzstoff in den nachfolgend angegebenen Mengen zugesetzt. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe wird die Flüssigkeit mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 4 l pro Minute umgepumpt. Dabei wird die Prüflösung ca. 5 mm über den Boden des Meßzylinders mittels eines 55 cm langen Glasrohres (Innendurchmesser 8,5 mm, Außendurchmesser 11 mm), das mit der Pumpe über einen Silikonschlauch verbunden ist, angesaugt und über ein zweites Glasrohr (Länge 20 cm), das an der 2 000 ml-Marke angebracht ist, in freiem Fall zurückgeführt.

Nach 30 sec dosiert man zunächst 1 ml einer 1 %igen wäßrigen Lösung des Triethernolaminsalzes von Tetrapropylbenzolsulfonat (in den nachfolgenden Tabellen als "Testschäumer" bezeichnet) in die Flotte und bestimmt nach weiteren 30 sec das entstandene Volumen, das durch Flüssigkeit und Schaum gebildet wird. In Zeitabständen von jeweils 1 min wird nachfolgend weiterer Testschäumer jeweils in Portionen von 1 ml zudosiert und das nach 30 sec entstandene Volumen aus Flüssigkeit und Schaum bestimmt. Diesen stufenweisen Zyklus von Zudosierung des Testschäumers und Volumenbestimmung nach 30 sec behält man so lange bei, bis die Tensidlösung im Meßzylinder auf 2 000 ml aufgeschäumt ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykoether geben bereits in geringen Konzentrationen wirkungsvolle Effekte. Bevorzugt werden sie den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa im Bereich von 50 bis 500 ppm liegt.

Beispiel 1	
$C_8H_{17}-(OCH_2CH_2)_4-O-C_{10}H_{21} =$	Produkt A
Vergleichsbeispiel 1	
$C_{12/18}H_{33/37}-(OCH_2CH_2)_{10}-O-C_4H_9 =$	Produkt B

5

10

15

20

25

30

35

40

ml Testschäumer	Produkt A	Produkt B
0	300	300
1	300	300
2	300	320
3	320	340
4	360	400
5	380	420
6	400	480
7	400	540
8	420	580
9	440	640
10	440	720
11	460	800
12	480	900
13	500	1 080
14	520	1 400
15	540	1 740
16	580	2 000
17	600	
18	620	
19	660	
20	720	
21	760	
22	800	
23	880	
24	960	
25	1 020	
26	1 300	
27	1 640	
28	2 000	

45 Methode 2

Weiterhin wurde die schaumdämpfende Wirkung der Produkte A und B nach folgender Methode bestimmt:

Es wurde jeweils eine Reinigungslösung von einem Liter hergestellt, welche 4 g eines verquirlten Volleis (Eiweiß + Eidotter), 3 g eines Geschirrspüreinigers der folgenden Rezeptur

500 g Natriummetasilikat, wasserfrei

370 g Pentanatriumtripolyphosphat-hexahydrat

70 g Natriumcarbonat, wasserfrei

80 g Wasserglas ($Na_2 : SiO_3 = 1 : 33$) in 120 g Wasser

55 10 g Trichlorisocyanursäure

und 0,5 g des Produktes A (Beispiel 1) bzw. des Produktes B (Vergleichsbeispiel 1) in 992,5 g Wasser von 16 °dH enthält.

450 ml dieser Reinigungslösung werden dann in einen doppelwandigen Meßzylinder von 2 000 ml

Fassungsvermögen auf 20 °C temperiert. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe wird diese Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt. Die Rückführung der Flüssigkeit erfolgt über ein zweites Rohr, dessen unteres Ende in der Höhe der Oberkante des Meßzylinders endet. Die Flüssigkeit wird mit einer Geschwindigkeit von 4 l/min umgepumpt und fällt in den Meßzylinder zurück. Durch dieses Umpumpen der Flüssigkeit entsteht Schaum. Nach 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 10 min werden die Volumina

Zeit (min)	Produkt A	Produkt B
1	460	540
2	460	540
3	460	560
4	460	580
5	460	600
7	480	750
10	500	900

Ansprüche

1. Verwendung von Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)

$$R_1 O-(CH_2CH_2O)_n -R_2 \quad (I)$$
in der
 R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R_2 einen Alkylrest mit 8 bis 10 C-Atomen und n eine Zahl von 2 bis 8 mit der Maßgabe bedeuten, daß für die Ausführungsform $R_2 = C_8$ -Alkylrest n eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet, als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden, in denen R_1 ein Rest der angegebenen Art mit 8 bis 10 C-Atomen ist, n einen Zahlenwert von 2 bis 6 und insbesondere von 4 bis 6 bedeutet und R_2 bevorzugt den Decylrest, insbesondere den n -Decylrest, bedeutet.
3. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Abmischung mit strukturgleichen Polyethylenglykolethern eingesetzt werden, in denen jedoch der Rest R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 7 bis 12 bedeuten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A-1 445 716 (DIVERSEY) * Ansprüche * ---	1,3	C 11 D 1/72 C 11 D 1/825
X	GB-A-1 012 821 (ROHM & HAAS) * Ansprüche 13,14; Seite 2, Zeilen 30-46 * ---	1	
X	US-A-3 684 723 (P. BEST) * Spalte 2, Zeilen 24-66 * ---	1,2	
D,A	EP-A-0 124 815 (HENKEL) * Ansprüche 1,2; Beispiele * -----	3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-07-1989	Prüfer PFANNENSTEIN H. F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			