

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **90100618.9**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/37, C11D 3/02,**  
**C11D 3/20**

⑳ Anmeldetag: **12.01.90**

Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES.

③① Priorität: **18.01.89 DE 3901328**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.07.90 Patentblatt 90/30**

⑤④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR IT LI NL**

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑦② Erfinder: **Lehnert, Heinz**  
**Anselm-Feuerbach-Strasse 11f**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**  
Erfinder: **Dormeyer, Dieter**  
**Raiffeisenstrasse 13**  
**D-6701 Fussgoenheim(DE)**  
Erfinder: **Bauer, Helmut**  
**Hammerstrasse 22**  
**D-6729 Bellheim(DE)**

⑤④ **Wässrige Reinigungsmittel für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen.**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Reinigungsmittel für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen, enthaltend ein Alkalihydroxid, eine Poly(meth)acrylsäure, ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, einen Emulgator und einen Entschäumer.

**EP 0 379 087 A2**

## Wäßriges Reinigungsmittel für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges Reinigungsmittel für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen, enthaltend ein Alkalihydroxid, eine Polyacrylsäure, ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, einen Emulgator und einen Entschäumer.

In der Holzwerkstoffindustrie werden vorwiegend Aminoharz-Leime verwendet. Dies sind Harze aus Formaldehyd und einer der üblichen Aminokomponenten wie Harnstoff, Melamin oder Benzoguanamin. Da diese Harze bis vor wenigen Jahren mit einem hohen Formaldehyd-Anteil hergestellt wurden, bereitete die Reinigung von Verarbeitungsmaschinen keine Probleme, da sich die Harz-Reste leicht in Wasser dispergieren ließen, was wahrscheinlich durch die hohe Konzentration an hydrophilen Methylolgruppen bedingt war.

Die wegen der geringen Formaldehyd-Emission entwickelten formaldehydarmen Harze bilden dagegen auf den Verarbeitungsmaschinen schwer zu reinigende Verschmutzungen, die auf zwei Arten entstehen können:

1. Die Harze härten in saurem Medium aus und bilden hochvernetzte Moleküle. Diese lassen sich nicht mehr auflösen.

2. Die Harze fallen beim Verdünnen, z.B. beim Flottenansatz oder Hantieren mit Wasser aus den wäßrigen Lösungen aus und bilden zwei Phasen:

a) eine wäßrige Phase und

b) eine kautschukähnliche oder latexähnliche ziehende, klebrige Masse. Diese besteht zwar aus relativ kleinen Molekülen, die aber durch zwischenmolekulare Kräfte zu größeren zusammenhängenden Komplexen verbunden sind (J. Adhesives 1985, 17, 275 bis 295, T.J. Pratt).

Die Rückstände 2b) bilden die Hauptverschmutzungsquelle in der Holzwerkstoffindustrie. Sie führen zu längerem Stillstand der Maschinen und begrenzen dadurch die Kapazität. Zu ihrer Entfernung benötigt man große Mengen Wasser, was Entsorgungsprobleme bereitet.

Da die Struktur der Aminoharze besonders im koagulierten Zustand bis heute unbekannt ist, vor allem die spezielle Kolloidstruktur, kann auch keine Problemlösung aufgrund chemischer Überlegungen gegeben werden. Bekannt ist, daß man hochviskose Harze mit Harnstoff wieder dünnflüssig machen kann; wenn sie aber latexähnlich geworden sind, versagt diese Methode. Auch Spül- und Scheuermittel zeigen keine große Wirkung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Reinigungsmittel zu finden, mit dem sich die Maschinen und Behälter von Leimresten oder ausgefallenen Harzen schnell und gründlich reinigen lassen und das in möglichst geringen Mengen wirksam ist. Dabei sollte die Waschlauge möglichst leicht aufarbeitbar sein.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Reinigungsmittellösung für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen, enthaltend

A) ein Alkalihydroxid,

B) Poly(meth)acrylsäure,

C) ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

D) einem Emulgator und

E) einem Entschäumer.

Zu den Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes auszuführen:

Geeignete Alkalihydroxide (A) sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Kalziumhydroxid. Bevorzugt wird Natriumhydroxid verwendet. Die Komponente (A) wird vorteilhaft in einer Konzentration, bezogen auf den Feststoffgehalt des Reinigungsmittels, von 1 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 2 bis 20 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gewichtsprozent, verwendet.

Als Komponente (B) ist Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure geeignet, vorteilhaft in einer Menge, bezogen auf den Wirkstoffgehalt des Reinigungsmittels von 1 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 2 bis 20 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gewichtsprozent.

Als Komponente (C) wird ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren Comonomeren verwendet. Diese Copolymerisate sind bekannt und beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIV/1, S. 178 u. 414 sowie in der dort angegebenen Literatur beschrieben.

Es kann ein reines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer verwendet werden, es können aber auch bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat, weitere Comonomere mit einpolymerisiert sein, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylester z.B.

Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat und Laurylmethacrylat; Vinylderivate von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat und Vinylpropionat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylester der Maleinsäure und Fumarsäure, Vinylaromaten außer Styrol wie  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinyltoluol; Acrylnitril, Methacrylnitril; Acrylamid, Methacrylamid sowie Vinylderivate mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid; mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Butadien und Isopren sowie Gemische der obengenannten Monomeren, soweit sie miteinander copolymerisierbar sind. Bevorzugte Comonomere sind Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Bevorzugt wird ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat verwendet, das aus etwa 50 Mol% Styrol und etwa 50 Mol% Maleinsäureanhydrid besteht. Die Komponente (C) wird vorteilhaft in Mengen, bezogen auf den Wirkstoffgehalt des Reinigungsmittels von 10 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt 30 bis 70 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gewichtsprozent verwendet.

Als Emulgatoren (D) können alle üblichen oberflächenaktiven Stoffe verwendet werden wie Additionsprodukte von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkohole oder Phenole, Polyethylenoxide, Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolyadditionsprodukte, C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure-Na-salz. Bevorzugt werden Additionsprodukte von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkohole oder Phenole verwendet. Die Komponente (D) wird vorteilhaft in Mengen, bezogen auf den Feststoffgehalt des Reinigungsmittels, von 0,1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gewichtsprozent verwendet.

Als Entschäumer (E) werden übliche Entschäumer auf Basis von natürlichen Ölen wie Pflanzenölen, Mineralölen, Phosphaten, C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoholen und modifizierten Silikonen verwendet. Weitere Entschäumer sind in der DAS 2201434 beschrieben. Bevorzugt werden Phosphate und Ethylhexansäureethylhexylester verwendet.

Die Komponente (E) wird vorteilhaft in Mengen, bezogen auf den Wirkstoffgehalt des Reinigungsmittels, von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gewichtsprozent verwendet.

Zur Herstellung der Reinigungsmittel-Lösung können die Komponenten (A) bis (E) in beliebiger Reihenfolge in Wasser gelöst bzw. dispergiert werden. Das wässrige Reinigungsmittel enthält die Summe der Komponenten (A) bis (E) in einer Konzentration von 10 bis 50 Gewichtsprozent, bevorzugt 12 bis 40, besonders bevorzugt 14 bis 30 Gewichtsprozent.

Mit diesen wässrigen Reinigungsmitteln lassen sich die Aminoharz-Leime verarbeitenden Maschinen problemlos reinigen, wobei die Harz-Rückstände fein dispergiert werden. In einem Absetzbecken sedimentiert das Harz und kann abgetrennt und entsorgt werden.

### Beispiele

#### Reinigungslösung 1:

In 84,4 g Wasser wurden  
 3 g Natriumhydroxid,  
 2 g Polyacrylsäure,  
 10 g eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisates mit 50 Mol% Styrol und 50 Mol% Maleinsäureanhydrid,  
 0,5 g Octylphenoethoxilat,  
 0,1 g Triisobutylphosphat gelöst.

#### Reinigungslösung 2:

In 80,4 g Wasser wurden  
 5 g Natriumhydroxid,  
 6 g Polyacrylsäure,  
 8 g Styrol-Maleinsäurecopolymerisat (je 50 Mol%),  
 0,5 g Octylphenoethoxilat,  
 0,1 g Triisobutylphosphat gelöst.

Mit diesen Lösungen wurde versucht, Flächen zu reinigen, die mit Rückständen aus folgenden Harzen verschmutzt waren:

Harz 1:

Ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz mit einem Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd von 1 zu 1,25 und einer Wasserlöslichkeit von 1 zu 1,5.

5

Harz 2:

Ein Melamin-Harnstoff-Phenol-Phenolharz mit einem Molverhältnis Melamin zu Harnstoff zu Phenol zu Formaldehyd von 1 zu 1,94 zu 0,11 zu 4,61 und einer Wasserlöslichkeit von 1 zu 0,6.

10 Die Ergebnisse der Reinigungsversuche sind in der Tabelle aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

| Beisp. | Reinigungsmittel                       | Harz - Rückstand                                                                                                                               |                                               | kg<br>Wasserverbrauch<br>/kg Harz |
|--------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
|        |                                        | Harz 1                                                                                                                                         | Harz 2                                        |                                   |
| 1      | kalt<br>kaltes Wasser<br>heißes Wasser | unlöslich<br>latexähn.<br>Rückstand                                                                                                            | unlöslich<br>latexähn.<br>Rückstand           | 100<br>100                        |
| 2      | 10 % NaOH                              | abwaschbar, aber sofort wieder<br>absetzend, verstopft Leitungen                                                                               | schwer abwaschbar, sofort<br>wieder absetzend | 50                                |
| 3      | Wasser +<br>Pril                       | unlöslich<br>latexähn.<br>Rückstand                                                                                                            | unlöslich<br>latexähn.<br>Rückstand           | 100                               |
| 4      | Reinigungsmittel 1                     | sehr gute Abwaschbarkeit, feindisperse Lösung entstehend, gut<br>pumpbar, Leitungen verstopfen nicht, setzt in Ruhe in der Klärgrube gut<br>ab |                                               | 10                                |
| 5      | Reinigungsmittel 2                     | sehr gute Abwaschbarkeit, feindisperse Lösung entstehend, gut<br>pumpbar, Leitungen verstopfen nicht, setzt in Ruhe in der Klärgrube gut<br>ab |                                               | 8                                 |

## Ansprüche

- 5 1. Wäßriges Reinigungsmittel für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen, enthaltend
  - A) ein Alkalihydroxid,
  - B) Poly(meth)acrylsäure,
  - C) ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren
  - 10 Comonomeren,
  - D) einen Emulgator und
  - E) einen Entschäumer.
2. Wäßriges Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend
  - A) 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Alkalihydroxids,
  - 15 B) 1 bis 30 Gewichtsprozent einer Poly(meth)acrylsäure,
  - C) 10 bis 80 Gewichtsprozent eines Copolymerisats auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiterer Comonomerer,
  - D) 0,1 bis 20 Gewichtsprozent eines Emulgators und
  - E) 0,01 bis 20 Gewichtsprozent eines Entschäumers,
  - 20 wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) auf 100 Gewichtsprozent ergänzen und sich auf den Wirkstoffgehalt des wäßrigen Reinigungsmittels beziehen.
3. Wäßriges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat als Komponente (C).
4. Wäßriges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ethoxylierte Alkohole oder
- 25 Phenole als Emulgatoren (D).
5. Wäßriges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend Triisobutylphosphat als Entschäumer (E).
6. Wäßriges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einem Wirkstoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge (= 100 Gew.-%) des Reinigungsmittels, wobei der Wirkstoffgehalt der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) entspricht.
- 30 7. Verwendung des wäßrigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Reinigung von Aminoharz-Leim verarbeitenden Maschinen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

- 35 1. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels für Aminoharz-Leim verarbeitende Maschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten
  - A) ein Alkalihydroxid,
  - B) Poly(meth)acrylsäure,
  - 40 C) ein Copolymerisat auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,
  - D) einen Emulgator und
  - E) einen Entschäumer,
 mischt.
- 45 2. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten
  - A) 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Alkalihydroxids,
  - B) 1 bis 30 Gewichtsprozent einer Poly(meth)acrylsäure,
  - C) 10 bis 80 Gewichtsprozent eines Copolymerisats auf Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid und
  - 50 gegebenenfalls weiterer Comonomerer,
  - D) 0,1 bis 20 Gewichtsprozent eines Emulgators und
  - E) 0,01 bis 20 Gewichtsprozent eines Entschäumers,
 wobei sich die Mengenangaben der Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) auf 100 Gewichtsprozent ergänzen und sich auf den Wirkstoffgehalt des wäßrigen Reinigungsmittels beziehen, mischt.
- 55 3. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (C) ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat verwendet.
4. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß man ethoxylierte Alkohole oder Phenole als Emulgatoren (D) verwendet.

5. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Triisobutylphosphat als Entschäumer (E) verwendet.

6. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 5 dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoffgehalt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei der Wirkstoffgehalt der Gesamtmenge der Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) entspricht.

7. Verfahren zur Reinigung von Aminoharz-Leim-verarbeitenden Maschinen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55