



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 459 282 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91108233.7**

22 Anmeldetag: **22.05.91**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 173/02, //(C10M173/02,
129:08,145:34,149:20,155:02),
C10N30:18**

30 Priorität: **01.06.90 DE 4017687**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Rasp, Christian, Dr.**
Klutstein 13
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Timmermann, Ralf, Dr.**
Weggenhofstrasse 6
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Perrey, Hermann, Dr.**
Auf der Rheinaue 8
W-4150 Krefeld 11(DE)

54 **Verbesserte funktionelle Flüssigkeiten.**

57 Neue funktionelle Flüssigkeiten enthalten Wasser und Polyoxyalkylenpolymere, sowie gegebenenfalls Alkohole und übliche Zusatzstoffe und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,2 bis 5 Gew.-% (bezogen auf Polyoxyalkylenpolymere) mit Silikon- oder Harnstoffgruppen modifizierte Polyether enthalten.

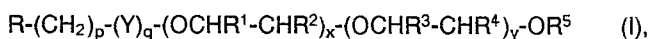
EP 0 459 282 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionelle Flüssigkeiten auf der Basis von Wasser, die als Verdickungsmittel Polyoxyalkylenpolymere enthalten.

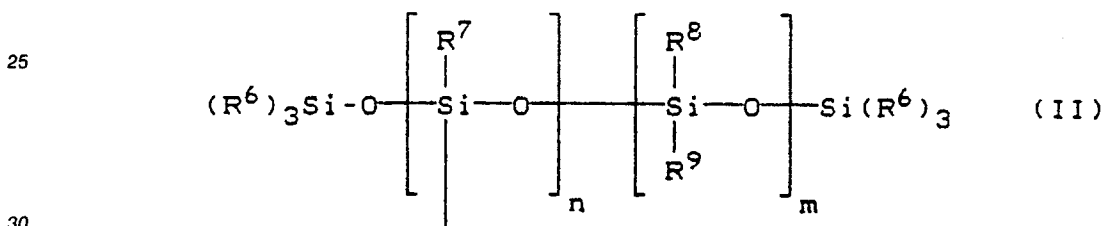
Es ist bekannt, daß man bestimmte Polyoxyalkylenpolymere als Verdickungsmittel für wäßrige Systeme verwenden kann (siehe z.B. DE-PS 2 220 338, DE-OS 38 36 902, EP-OS 54 953, EP-OS 109 515, US-PS 4 452 712, US-PS 4 481 367, CA-PS 862 804, WO-OS 84/361, *Macromolecules* 1987 (20), S. 3089 bis 3091 und Technical Data on Pluronic® Polyols - Kundenzirkular der Fa. BASF-Wyandotte Corp.). Insbesondere mit den in der DE-OS 38 36 902 beschriebenen Polyoxyalkylen-Blockcopolymeren erfolgt eine sehr gute Verdickungswirkung. Es wurde jetzt festgestellt, daß derartige Systeme zur Schaumbildung neigen und bei ihnen das Luftabscheidevermögen häufig zu gering ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß man Silikone als Entschäumungsmittel verwenden kann, wobei die Silikone in der schäumenden Flüssigkeit nicht löslich sein sollen (siehe Römpps Chemielexikon, 8. Auflage, Band 5, S. 3705 (1987).

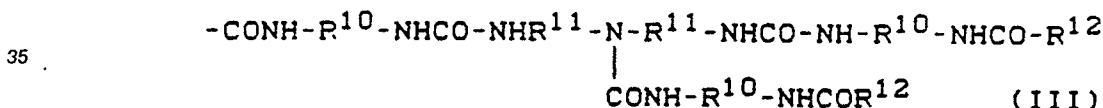
Es wurden nun funktionelle Flüssigkeiten gefunden, die Wasser und Polyoxyalkylenpolymere, sowie gegebenenfalls Alkohole und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie, bezogen auf Polyoxyalkylenpolymere, zusätzlich 0,2 bis 5 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I) enthalten



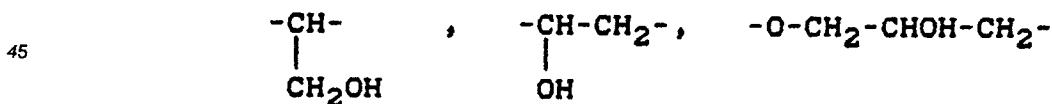
in der
R für



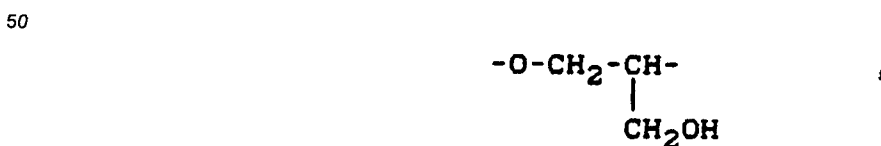
oder für



R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl,
R⁵ für einen C₁- bis C₁₈-Alkyl-, C₆- bis C₁₈-Aryl-, C₇- bis C₁₈-Aralkyl- oder C₇- bis C₁₈-Alkarylrest
Y für



oder



p für Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 8,
q für Null oder 1 und
x und y unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 5 bis 100 stehen,

wobei in Formel (II)

- R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C_1 - bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 - bis C_{10} -Arylrest,
 R^9 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C_1 - bis C_{10} -Alkyl
 5 oder C_6 - bis C_{10} -Arylrest,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 50 und
 m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 50

und in Formel (III)

- R^{10} jeweils einen C_6 - bis C_{20} -Alkylrest oder einen gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkyl oder
 10 Halogen substituierten C_6 - bis C_{20} -Cycloalkyl- oder -Arylrest,
 R^{11} jeweils einen C_2 - bis C_{14} -Alkyl- oder C_3 - bis C_{14} -Cycloalkylrest und
 R^{12} jeweils $-(CH_2)_p-(Y)_q-(OCHR^1-CHR^2)_x-(OCHR^3-CHR^4)_y-OR^5$ bedeutet, wobei R^1 bis R^5 die oben
 angegebene Bedeutung haben.

Bei den erfindungsgemäßen, auf Wasser basierenden funktionellen Flüssigkeiten kann es sich z.B. um
 15 Schmiermittel, Hilfsmittel für die Metallbearbeitung oder Hydraulik- oder Wärmeübertragungsmittel handeln.

Erfindungsgemäße funktionelle Flüssigkeiten können z.B. 30 bis 85 Gew.-% Wasser und 0,02 bis 20
 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I) enthalten. Bevorzugt sind Gehalte von 35 bis 50 Gew.-%
 Wasser und 0,05 bis 2 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I).

Als Polyoxyalkylenpolymere kommen z.B. die in den eingangs angegebenen Literaturstellen angeführ-
 20 ten in Frage. Bevorzugt sind Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, die aus einem an einem Startermolekül (S)
 gebundenen hydrophoben Polyoxyalkylen-Block (P) und daran anschließend einem hydrophilen
 Polyalkylenoxid-Block (E) bestehen, wobei (S+P) das Umsetzungsprodukt von (S) mit 20 bis 45 Mol (je
 Äquivalent Aktivwasserstoffs in S) Propylenoxid oder einem überwiegend Propylenoxid enthaltenden
 25 Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch darstellt und auf dieses, gegebenenfalls nach einer teilweisen oder
 vollständigen Aminierung der an (S+P) vorhandenen OH-Gruppen, 5 bis 30 Mol (je Alkylenoxid-Einheit in
 P) Ethylenoxid oder ein überwiegend Ethylenoxid enthaltendes Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch aufpoly-
 merisiert worden sind (siehe DE-OS 38 36 902).

Alkohole, z.B. Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Butoxy-ethoxy-ethanol, Monopropylenglykol und/oder
 Dipropylenglykol, bevorzugt Diethylenglykol, können in den erfindungsgemäßen funktionellen Flüssigkeiten
 30 z.B. in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-% enthalten sein. Vorzugsweise beträgt diese Menge 20 bis 40
 Gew.-%.

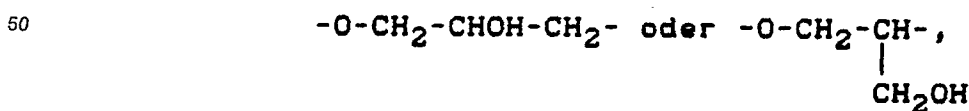
Als übliche Zusatzstoffe kommen z.B. Korrosionsinhibitoren, wie Tolutriazol, Di- und/oder Triethanolamin
 und Borsäureaminester (z.B. Rewocoros® RA-BE), Verschleißschutzmittel, wie Polyoxyethylen-octadecyle-
 netherphosphat (z.B. Gafen® LB 400), Fettamine bzw. ethoxylierte Fettamine (z.B. Noramox® 011) oder
 35 ethoxylierte Fettsäureamide (z.B. Dionil® W100) und/oder Antioxidantien, wie Glykole, in Frage. Übliche
 Zusatzstoffe (ohne Glykole) können z.B. in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge
 von 4 bis 10 Gew.-%, vorhanden sein.

Es ist ein wesentliches Merkmal, daß die erfindungsgemäßen funktionellen Flüssigkeiten, bezogen auf
 die vorhandenen Polyoxyalkylenpolymere, 0,2 bis 5 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I) enthalten.
 40 Vorzugsweise beträgt diese Menge 1 bis 2 Gew.-%.

In den modifizierten Polyethern der Formel (I) können die Einheiten (O-CHR¹-CHR²) und (O-CHR³-
 CHR⁴) in Blöcken, statistisch verteilt oder teilweise in Blöcken und teilweise statistisch verteilt vorliegen.

Bevorzugte modifizierte Polyether der Formel (I) sind solche, bei denen

- R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff,
 45 R^4 für Methyl,
 R^5 für einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest,
 Y für



- 55 p für Null, 1 oder 2,
 q für Null oder 1,
 x für eine ganze Zahl von 10 bis 50 und
 y für eine ganze Zahl von 8 bis 40 stehen,

wobei im Falle R = Formel (II)

R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander je Methyl oder Phenyl,

R⁹ Wasserstoff oder Methyl,

n eine ganze Zahl von 3 bis 20 und

5 m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 20

und im Falle R = Formel (III)

R¹⁰ jeweils einen C₆- bis C₁₃-Alkylrest oder einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C₆- bis C₁₃-Cycloalkyl- oder -Arylrest,

R¹¹ jeweils einen C₂ bis C₇-Alkyl- oder C₅- bis C₇-Cycloalkylrest und

10 in

R¹² die Symbole R¹ bis R⁵, p, q, x, y und Y die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

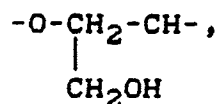
Besonders bevorzugte modifizierte Polyether der Formel (I) sind solche, bei denen

R¹, R² und R³ für Wasserstoff,

R⁴ für Methyl,

15 R⁵ für einen C₁- bis C₆-Alkylrest,

Y für -O-CH₂-CHOH-CH₂- oder



20

p für Null oder 3,

q für Null oder 1,

25 x für eine ganze Zahl von 15 bis 35 und

y für eine ganze Zahl von 12 bis 25 stehen,

wobei im Falle R = Formel (II)

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ Methyl,

n eine ganze Zahl von 4 bis 10,

30 m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 10

und im Falle R = Formel (III)

R¹⁰ jeweils einen C₆- bis C₁₃-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylrest,

R¹¹ jeweils einen C₂- bis C₃-Alkylrest und

in

35 R¹² die Symbole R¹ bis R⁵, p, q, x, y und Y die oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

Die Herstellung von für die vorliegende Erfindung geeigneten modifizierten Polyethern der Formel (I) ist beispielsweise in der DE-OS 2 756 770 (Typen mit R = Formel (II)) und der DE-OS 3 330 197 (Typen mit R = Formel (III)) beschrieben.

40 Erfindungsgemäße funktionelle Flüssigkeiten mit den bisher beschriebenen Merkmalen zeichnen sich dadurch aus, daß sie, trotz der Anwesenheit von schaumfähigen Systemen, das sind z.B. Polyoxyalkylenpolymere und bei Raumtemperatur wasserlösliche Silikone (= Produkte der Formel (I) mit R = Formel (II)), sehr gut schaumgedämpft sind, ein sehr gutes Luftabscheidungsvermögen aufweisen und gegenüber entsprechenden funktionellen Flüssigkeiten ohne Gehalt an modifizierten Polyethern der Formel (I), keine

45 oder nur eine unwesentliche Änderung der Verdickungswirkung zeigen. Dieses Eigenschaftsbild ist über den Temperaturbereich von 10 bis 60 °C besonders ausgeprägt.

Bei der Herstellung von erfindungsgemäßen funktionellen Flüssigkeiten ist darauf zu achten, daß man das Polyoxyalkylenpolymere und den modifizierten Polyether der Formel (I) nicht ohne Verdünnungsmittel zusammenbringt. Man kann also z.B. so verfahren, daß man das Polyoxyalkylenpolymere und den

50 modifizierten Polyether gleichzeitig in Wasser einrührt und gegebenenfalls vorher, gleichzeitig oder nachher weitere Bestandteile hinzufügt. Man kann auch zunächst das Polyoxyalkylenpolymere und dann den modifizierten Polyether oder zunächst den modifizierten Polyether und dann das Polyoxyalkylenpolymere mit Wasser mischen und gegebenenfalls zu einem beliebigen Zeitpunkt weitere Bestandteile hinzufügen. Man kann auch zunächst eine Mischung aus Polyoxyalkylenpolymeren, modifiziertem Polyether und wenig

55 Wasser und/oder Alkohol bzw. Glykol herstellen und dieses Konzentrat dann durch Verdünnen mit Wasser auf das für eine erfindungsgemäße funktionelle Flüssigkeit erforderliche Konzentrationsprofil bringen.

In einigen Fällen wurde beobachtet, daß sich mit den bisher beschriebenen funktionellen Flüssigkeiten bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 40 °C nicht immer eine optimale Kombination von guter

Schaumdämpfung, gutem Luftabscheidevermögen und guter Verdickerwirkung erreicht wird.

Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der auch bei Temperaturen im Bereich 10 bis 40 °C immer eine optimale Kombination von guter Schaumdämpfung, gutem Luftabscheidevermögen und guter Verdickerwirkung erzielbar ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß man oben als
5 bevorzugt beschriebene Polyoxyalkylenpolymere einsetzt, die anschließend an den hydrophilen Polyalkylenoxid-Block E noch einen weiteren hydrophoben Molekülteil H enthalten.

Solche weiteren Molekülteile H können eingeführt werden, indem man ein Polyoxyalkylenpolymere der vorbeschriebenen Art, das aus den Molekülteilen S, P und E besteht und im Teil E endständige OH-Gruppen enthält, mit z.B. 4 bis 30 Mol Propylenoxid (pro Äquivalent OH-Gruppen) und in Gegenwart eines
10 Katalysators, mit Fettsäuren, Fettsäureestern oder Fettsäurechloriden jeweils mit 6 bis 30 C-Atomen, mit Glycidylethern mit 4 bis 30 C-Atomen, mit α -Olefinoxiden mit 4 bis 30 C-Atomen oder mit Monoisocyanaten mit 12 bis 22 C-Atomen umsetzt. Diese Umsetzungen können nach an sich bekannten Methoden erfolgen (siehe z.B. Organikum, 16. Auflage, S. 407 und Houben-Weyl, Band 14/2, S. 425 ff. und Band E4, S. 142 ff).

Bevorzugt sind dabei Umsetzungen mit α -Olefinoxiden mit 4 bis 18 C-Atomen (teil-)aromatischen
15 Glycidylethern mit 6 bis 20 C-Atomen und Monoisocyanaten mit 12 bis 22 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Umsetzungen mit aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Monoisocyanaten mit 15 bis 18 C-Atomen.

Die aus den Molekülteilen S, P, E und H aufgebauten Polyoxyalkylenpolymere sind neue Verbindungen.

Solche neuen Verbindungen werden von einer separaten eigenen Patentanmeldung umfaßt. Bei den
20 neuen Verbindungen handelt es sich um Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, die aus einem an einem Startermolekül (S) gebundenen hydrophoben Polyoxyalkylen-Block (P) und daran anschließend einem hydrophilen Polyalkylenoxid-Block (E) bestehen, wobei (S + P) das Umsetzungsprodukt von (S) mit 20 bis 45 Mol (je Äquivalent aktiven Wasserstoffs in S) Propylenoxid oder einem überwiegend Propylenoxid enthaltenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch darstellt, und auf dieses, gegebenenfalls nach einer teilwei-
25 sen oder vollständigen Aminierung der an S + P vorhandenen OH-Gruppen, 5 bis 30 Mol (je Alkylenoxid-Einheit in P) Ethylenoxid oder ein überwiegend Ethylenoxid enthaltendes Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch aufpolymerisiert worden sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie anschließend an den Polyalkylenoxid-Block E noch einen weiteren hydrophoben Molekülteil H enthalten. Wie solche weiteren hydrophoben Molekülteile H enthaltenden Polyoxyalkylenpolymere hergestellt werden können und damit
30 auch die Art dieser weiteren Molekülteile H ist weiter oben beschrieben.

Die aus den Molekülteilen S, P, E und H aufgebauten Polyoxyalkylenpolymere können in den erfindungsgemäßen funktionellen Flüssigkeiten als einzige Polyoxyalkylenpolymere enthalten sein. Es können auch bereits bekannte Polyoxyalkylenpolymere im Gemisch mit den neuen Polyoxyalkylenpolymeren vorliegen, wobei der Anteil der neuen Polyoxyalkylenpolymere, bezogen auf die insgesamt vorliegenden
35 Polyoxyalkylenpolymere, z.B. 5 bis 20 Gew.-% betragen kann. Man kann auch bei bekannten, aus den Molekülteilen S, P und E aufgebauten Polyoxyalkylenpolymeren (siehe DE-OS 38 36 902), die OH-Endgruppen im Molekülteil E nur teilweise auf eine der oben beschriebenen Verfahrensweisen umsetzen und so weitere hydrophobe Molekülteile H nur an einzelnen, nicht aber an allen vom Molekülteil S ausgehenden Strängen anfügen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen funktionellen Flüssigkeiten mit den neuen, aus den Molekülteilen S, P, E und H aufgebauten Polyoxyalkylenpolymeren, sind keine Einschränkungen zu beachten. Man kann also auch zunächst die neuen Polyoxyalkylenpolymeren mit modifizierten Polyethern der Formel (I) ohne Zugabe eines Verdünnungsmittels mischen und aus diesem Gemisch durch Zusatz von
45 Wasser und gegebenenfalls weiteren Komponenten eine erfindungsgemäße funktionelle Flüssigkeit herstellen.

Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Materialien verwendet:

50

A. Gemische aus Wasser, Alkoholen und für funktionelle Flüssigkeiten üblichen Zusatzstoffen

55

A1	45	Gew.-Teile Wasser,
	15	" Monoethylenglykol,
5	15	" Diethylenglykol,
	4	" Dipropylenglykol,
	1	" Gafen® LB400
10		(Polyoxyethylen-octadecylen etherphosphat)
	0,1	" Tolutriazol
	0,4	" Diethanolamin
15	0,5	" Rewocoros® RA-BE
		(Borsäureaminester)
		Triethanolaminzusatz bis der pH-Wert 9 beträgt.
20		
A2		wie A1, zusätzlich 2,5 Gew.-Teile Dionil® W 100 (ethoxyliertes Fettsäureamid)
25		
A3		wie A2, zusätzlich 2,5 Gew.-Teile Noramox® 011 (ethoxyliertes Oleylamin)
30		
A4		wie A1, zusätzlich 2,5 Gew.-Teile Noramox® 011 (ethoxyliertes Oleylamin)

35

B. Polyoxyalkylenpolymere

Allgemeines Herstellungsverfahren für Polyoxyalkylenpolymere:

1. Stufe: Der Starter wurde in einem Reaktor vorgelegt und mit wäßriger Kalilauge vermischt. Dann wurde unter vermindertem Druck auf 120° C erwärmt und dabei Wasser abdestilliert.
2. Stufe: Anschließend wurde bei 105 bis 120° C Propylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit Ethylenoxid unter Rühren mit einer solchen Geschwindigkeit in den Reaktor eingeleitet, daß ein Druck von 4 bar nicht überschritten wurde. Nach Beendigung der Alkylenoxid-Zugabe wurde noch 4 Stunden nachreagieren gelassen.
3. Stufe: Dem Reaktionsgemisch wurde erneut wäßrige Kalilauge zugefügt und bei vermindertem Druck bei 115° C Wasser abdestilliert.
4. Stufe: Anschließend wurde bei 105 bis 120° C Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit Propylenoxid unter Rühren mit einer solchen Geschwindigkeit in den Reaktor eingeleitet, daß ein Druck von 4 bar nicht überschritten wurde. Nach Beendigung der Alkylenoxid-Zugabe wurde noch 4 Stunden nachreagieren gelassen. Dann wurde der gebildete Polyether mit Essigsäure neutralisiert.

Im einzelnen wurden die Polyalkylenpolymere B1 bis B8 hergestellt wie aus Tabelle 1 ersichtlich.

55

Tabelle 1

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
1. Stufe Starter*)	1	1	1	2	2	3	3	4
Menge Starter (mol)	0,20	0,81	0,17	0,03	0,15	0,27	0,05	0,05
45 gew.-%ige KOH (g)	3,53	14,11	3,05	0,95	4,89	1,25	3,81	1,14
KOH/reaktive H-Atome (mol)	0,14	0,14	0,14	0,09	0,004	0,009	0,14	0,029
2. Stufe								
Propylenoxid/reaktive H-Atome (mol)	22,34	22,34	22,54	16,51	16,44	1,18	21,63	3,415
Ethylenoxid/reaktive H-Atome (mol)	-	1	-	-	-	-	7,13	-
OH-Zahl (mg KOH/g)	38	38	44	56	56	550	35	175
3. Stufe								
45 gew.-%ige KOH (g)	13,8	13,3	13,0	2,67	13,3	23,7	13,3	16,0
KOH/reaktive H-Atome (mol)	0,52	0,13	0,60	0,25	0,24	0,17	0,50	0,40
4. Stufe								
Propylenoxid/reaktive H-Atome (mol)	-	-	-	56,70	49,71	22,20	123,21	59,33
Ethylenoxid/reaktive H-Atome (mol)	633,64	131,93	742,71	222,57	220,97	92,36	438,38	339,19
Produkt								
OH-Zahl (mg KOH/g)	3,5	8,2	5,8	6,5	6,5	14	5,8	6,0
Wassergehalt (%)	0,01	0,01	0,05	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03
Schmelzpunkt (°C) oder Viskosität bei 25°C (mPa.sec)	63-65	56-57	62,4	-	-	-	-	58-61
	-	-	-	100 550	100 550	11 760	135 840	-

*) 1 = Dodecylphenol, 2 = Trimethylolpropan, 3 = Pentaerythrit, 4 = Sorbit

C. Modifizierte Polyether

C1 gemischter modifizierter Polyether der Formel (I) mit R = Formel (II), R¹ = R² = R⁴ = Wasserstoff, R³ = R⁶ = R⁷ = Methyl, R⁵ = n-Butyl, Y = -O-CH₂-CHOH-CH₂-, p = 3, q = 1, x

= 19 bzw. 26, $y = 20$ bzw. 15, $n = 3$ bis 6 und $m = \text{Null}$.

- C2 gemischter modifizierter Polyether der Formel (I) mit $R = \text{Formel (II)}$, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = R^6 = R^7 = \text{Methyl}$, $R^5 = n\text{-Butyl}$, $Y = -O-CH_2-CHOH-CH_2-$, $p = 3$, $q = 1$, $x = 16$, $y = 12$, $n = 6$ bis 12 und $m = \text{Null}$.
- 5 C3 modifizierter Polyether der Formel (I) mit $R = \text{Formel (III)}$, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = \text{Methyl}$, $R^5 = n\text{-Butyl}$, $p = \text{Null}$, $q = \text{Null}$, $x = 21$, $y = 16$, R^{10} jeweils Toluylen und R^{11} jeweils Ethylen, wobei in den Resten R^{12} jeweils $R^1 = R^2 = R^4 = \text{Wasserstoff}$, $R^3 = \text{Methyl}$ und $R^5 = n\text{-Butyl}$ sind.

10 D. Polyoxyalkylenpolymere mit weiterem hydrophobem Molekülteil H

In gemäß Abschnitt B erhaltene Polyoxyalkylenpolymere wurden nach einer der folgenden Methoden ein unterer hydrophober Molekülteil H eingeführt.

15 Methode 1:

100 g Polyoxyalkylenpolymer wurden in 200 ml Toluol gelöst und azeotrop entwässert. Unter Stickstoff wurde auf 70°C abgekühlt und dann 0,5 ml Bortrifluorid-diethyletherat zugefügt. Nach 15 Minuten Rühren bei 70°C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ein n-Alkyloxiran oder ein Glycidylether zugegeben und 1 Stunde nachgerührt. Dann wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, feste Bestandteile durch Filtration abgetrennt und noch vorhandene Lösungsmittel abdestilliert.

Methode 2:

25 400 g getrocknetes Polyoxyalkylenpolymer (12 Stunden bei 16 mbar auf 80°C gehalten), 0,05 g Diazabicyclooctan und 500 ml trockenes Dioxan wurden zusammengegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde n-Alkylmonoisocyanat zugefügt und 2 Stunden zum Sieden am Rückfluß erwärmt. Dann wurde bei 16 mbar und 130°C das Lösungsmittel abdestilliert und schließlich feste Bestandteile durch Filtration abgetrennt.

30

Methode 3:

200 g getrocknetes Polyoxyalkylenpolymer (12 Stunden bei 16 mbar auf 80°C gehalten), 1 g NaOH und 300 ml trockenes Dioxan wurden zusammengegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 35 Anschließend wurde ein Fettsäurechlorid zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde bei 16 mbar und 130°C das Lösungsmittel abdestilliert und schließlich feste Bestandteile durch Filtration abgetrennt.

Im einzelnen wurden die mit einem weiteren hydrophoben Molekülteil H versehenen Polyoxyalkylenpolymere B 1.1 bis B 8.2 hergestellt wie aus Tabelle 2 ersichtlich.

40

45

50

55

Tabelle 2

hergestelltes, hydrophobiertes Polyoxyalkylenpolymer	eingesetztes Polyoxyalkylenpolymer	angewendete Methode	umgesetzt mit (Gew.-% bezogen auf eingesetztes Polyoxyalkylenpolymer)
B 1.1	B 1	1	1 % Decyloxiran
B 1.2	B 1	2	1,5 % Stearyliscyanat
B 1.3	B 1	3	1 % Stearylchlorid
B 2.1	B 2	1	1,35 % Decyloxiran
B 3.1	B 3	1	2 % Nonylphenylglycidylether
B 3.2	B 3	1	1 % Decyloxiran
B 3.3	B 3	1	1 % Nonylphenylglycidylether
B 3.4	B 3	2	1 % Stearyliscyanat
B 3.5	B 3	2	2 % Stearyliscyanat
B 4.1	B 4	3	1 % Stearylchlorid
B 4.2	B 4	1	1,38 % Pentadecylphenylglycidylether
B 4.3	B 4	2	1 % Stearyliscyanat
B 4.4	B 4	2	2 % Stearyliscyanat
B 4.5	B 4	2	0,2 % Stearyliscyanat
B 5.1	B 5	2	0,88 % Stearyliscyanat
B 5.2	B 5	2	2,64 % Stearyliscyanat
B 6.1	B 6	2	3,8 % Stearyliscyanat
B 7.1	B 7	1	1 % Decyloxiran
B 7.2	B 7	2	1,52 % Stearyliscyanat
B 8.1	B 8	1	1 % Nonylphenylglycidylether
B 8.2	B 8	1	0,5 % Nonylphenylglycidylether

55 Beispiele 1 bis 41

In ein Gemisch aus Wasser, Alkoholen und für funktionelle Flüssigkeiten üblichen Zusatzstoffen (siehe Materialien A.) wurden verschiedene Verdicker (siehe Materialien B. und D.), sowie modifizierte Polyether

(siehe Materialien C.) zugefügt. Somit erforderlich wurde Wasser und/oder Diethylenglykol zugegeben bis eine Viskosität der Klasse ISO VG 46 (siehe DIN 51 519) vorlag. Die jeweils in Gew.-% angegebenen Gehalte an den Materialien B., C. und/oder D. beziehen sich auf die jeweilige so hergestellte fertige funktionelle Flüssigkeit.

- 5 An diesen funktionellen Flüssigkeiten wurde die Schaumneigung gemäß DIN 51 566 gemessen. Dabei wurden 200 ml der jeweiligen funktionellen Flüssigkeit in einem 1 l-Testgefäß von einem Luftstrom von 3,6 l/min durchblasen. Der Druck betrug 50 mm Wassersäule gegenüber den 200 ml Einfüllung bei einem Vordruck von 20 mm Wassersäule. Die Messung wurde entweder nach 5 Minuten oder nach Erreichen eines Schaumvolumens von 800 ml beendet, je nachdem was früher der Fall war.
- 10 Weiterhin wurde an diesen funktionellen Flüssigkeiten das Luftabscheidevermögen gemäß DIN 51 381 gemessen. Die Messung wurde jeweils nach Erreichen von 99 % der Ausgangsdichte beendet. Einzelheiten sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Beispiele, die kein Material der Gruppe C. enthalten sind nicht erfindungsgemäß und dienen dem Vergleich.

Beispiel Nr.	Material A	Material aus Tabelle 1	Material C	Material aus Tabelle 2	Schaumneigung in ml in min. bei 25°C bis 50°C	Luftabscheidevermögen (min)
1	A 1	B 1 9	-	-	800/0,5	35
2	A 1	B 2 9,5	-	-	800/0,5	20
3	A 1	B 3 12,5	-	-	800/2	35
4	A 1	B 4 10	-	-	800/2	80
5	A 1	B 5 15	-	-	800/1	18
6	A 1	B 6 25	-	-	800/2,5	12
7	A 7	B 7 18	-	-	800/3	25
8	A 1	B 8 13	-	-	800/0,5	25
9	A 1	B 4 10	C1 0,4 %	-	800/1	32
10	A 1	B 4 10	C2 0,4 %	-	480/5	14
11	A 1	B 4 10	C3 0,4 %	-	70/5	18
12	A 1	B 4 10	[C1 + C2] je 0,4 %	-	140/5	22
13	A 1	B 4 10	[C1 + C2] je 0,2 %	-	310/5	22
14	A 1	B 4 10	[C1 + C2] je 0,1 %	-	330/5	18
15	A 1	B 4 10	[C1 + C2] je 0,05%	-	420/5	19

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Material A	Material aus Tabelle 1	Material C	Material aus Tabelle 2	Schaumneigung in ml in min. bei 25°C bis 50°C	Luftabscheide- vermögen (min)
16	A 2	B 4 10 %	[C1 + C2 je 0,05%]	-	360/5 280/5	18
17	A 3	B 4 10 %	[C1 + C2 je 0,05%]	-	660/5 580/5	18
18	A 4	B 4 10 %	[C1 + C2 je 0,05%]	-	280/5 170/5	18
19	A 1	B 5 15 %	C1 0,4 %	-	400/5 500/5	25
20	A 1	B 5 15 %	[C1 + C2 je 0,05%]	-	170/5 200/5	8
21	A 1	B 5 15 %	C3 0,1 %	-	290/5 250/5	9

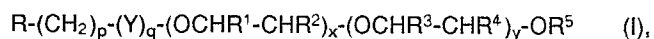
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Material A	Material aus Tabelle 1	Material C	Material aus Tabelle 2	Schaumneigung in ml in min. bei 25°C bis 50°C	Luftabscheide- vermögen (min)
22	A 1	B 4	-	B 1.2	150/5	28
23	A 1	B 4	-	B 1.2	800/5	30
24	A 1	B 4	-	B 1.2	580/5	30
25	A 1	B 4	C1 0,4 %	B 1.2	350/5	28
26	A 1	B 4	-	B 3.3	600/5	30
27	A 1	B 4	C1 0,4 %	B 3.4	570/5	22
28	A 1	B 4	-	B 3.4	600/5	25
29	A 1	B 4	-	B 3.5	500/5	60
30	A 1	B 4	-	B 4.1	800/4	23
31	A 1	B 4	C1 0,2 %	B 4.3	450/5	22
32	A 1	B 4	-	B 4.3	500/5	32
33	A 1	B 4	C1 0,4 %	-	800/1	18
34	A 1	B 4	C1 0,4 %	B 4.3	500/5	20
35	A 1	B 4	C1 0,6 %	B 4.3	450/5	22
36	A 1	B 4	-	B 4.4	360/5	35
37	A 1	B 4	C1 0,4 %	B 4.4	600/5	24
38	A 1	B 4	-	B 5.2	380/4	30
39	A 1	B 4	-	B 6.1	550/5	24
40	A 1	B 4	-	B 7.2	350/5	22
41	A 1	B 4	C1 0,4 %	B 8.1	800/3	27

55 Patentansprüche

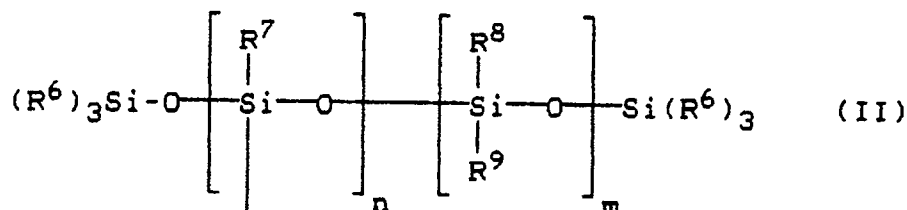
1. Funktionelle Flüssigkeiten, die Wasser und Polyoxyalkylenpolymere, sowie gegebenenfalls Alkohole und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf

Polyoxyalkylenpolymere, zusätzlich 0,2 bis 5 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I) enthalten

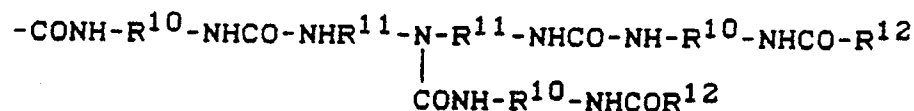


in der

R für

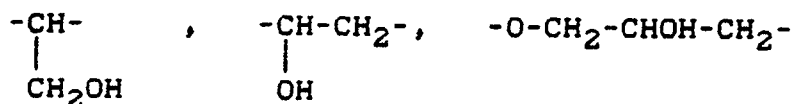


oder für

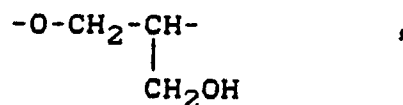


R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl,
R⁵ für einen C₁- bis C₁₈-Alkyl-, C₆- bis C₁₈-Aryl-, C₇- bis C₁₈-Aralkyl- oder C₇- bis C₁₈-Alkarylrest

Y für



oder



p für Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 8,
q für Null oder 1 und
x und y unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 5 bis 100 stehen,
wobei in Formel (II)

R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C₁- bis C₁₀-Alkyl- oder C₆- bis C₁₀-Arylrest,
R⁹ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₆- bis C₁₀-Arylrest,
n eine ganze Zahl von 1 bis 50 und
m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 50

und in Formel (III)

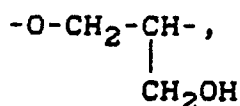
R¹⁰ jeweils einen C₆- bis C₂₀-Alkylrest oder einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl oder Halogen substituierten C₆- bis C₂₀-Cycloalkyl- oder -Arylrest,
R¹¹ jeweils einen C₂- bis C₁₄-Alkyl- oder C₃-bis C₁₄-Cycloalkylrest und

R^{12} jeweils $-(CH_2)_p-(Y)_q-(OCHR^1-CHR^2)_x-(OCHR^3-CHR^4)_y-OR^5$ bedeutet, wobei R^1 bis R^5 die oben angegebene Bedeutung haben.

2. Funktionelle Flüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 85 Gew.-% Wasser und 0,02 bis 20 Gew.-% modifizierte Polyether der Formel (I) enthalten.

3. Funktionelle Flüssigkeiten nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1, R^2 und R^3 für Wasserstoff,
 R^4 für Methyl,
 R^5 für einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest,
 Y für $-O-CH_2-CHOH-CH_2-$ oder



p für Null, 1 oder 2,
 q für Null oder 1,
 x für eine ganze Zahl von 10 bis 50 und
 y für eine ganze Zahl von 8 bis 40 stehen,

wobei im Falle $R =$ Formel (II)

R^6, R^7 und R^8 unabhängig voneinander je Methyl oder Phenyl,
 R^9 Wasserstoff oder Methyl,
 n eine ganze Zahl von 3 bis 20 und
 m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 20

und im Falle $R =$ Formel (III)

R^{10} jeweils einen C_6 - bis C_{13} -Alkylrest oder einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C_6 - bis C_{13} -Cycloalkyl- oder -Arylrest,
 R^{11} jeweils einen C_2 bis C_7 -Alkyl- oder C_5 - bis C_7 -Cycloalkylrest und in
 R^{12} die Symbole R^1 bis R^5 , p , q , x , y und Y die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

4. Verfahren zur Herstellung von funktionellen Flüssigkeiten des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyalkylenpolymere und den modifizierten Polyether der Formel (I) nicht ohne Verdünnungsmittel zusammenbringt.

5. Funktionelle Flüssigkeiten gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Polyoxyalkylenpolymeren um solche handelt, die aus einem an ein Startermolekül (S) gebundenen hydrophoben Polyoxyalkylen-Block (P) und daran anschließend einem hydrophilen Polyalkylenoxid-Block (E) bestehen, wobei (S + P) das Umsetzungsprodukt von (S) mit 20 bis 45 Mol (je Äquivalent aktiven Wasserstoff in S) Propylenoxid oder einem überwiegend Propylenoxid enthaltenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch darstellt und auf dieses, gegebenenfalls nach einer teilweisen oder vollständigen Aminierung der an (S + P) vorhandenen OH-Gruppen, 5 bis 30 Mol (je Alkylenoxid-Einheit in P) Ethylenoxid oder ein überwiegend Ethylenoxid enthaltendes Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch aufpolymerisiert worden sind und anschließend noch ein weiterer hydrophober Molekülteil H eingeführt worden ist.

6. Funktionelle Flüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, indem solche weiteren Molekülteile H eingeführt worden sind, indem man ein Polyoxyalkylenpolymere, das aus den Molekülteilen S, P und E besteht und im Teil E endständige OH-Gruppen enthält, mit 4 bis 30 Mol Propylenoxid (pro Äquivalent OH-Gruppen) und in Gegenwart eines Katalysators mit Fettsäuren, Fettsäureestern oder Fettsäurechloriden jeweils mit 6 bis 30 C-Atomen, mit Glycidylethern mit 4 bis 30 C-Atomen, mit α -Olefinoxiden mit 4 bis 30 C-Atomen oder mit Monoisocyanaten mit 12 bis 22 C-Atomen umsetzt.

7. Funktionelle Flüssigkeit nach Ansprüchen 1 bis 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf

insgesamt vorliegende Polyoxyalkylenpolymere 5 bis 20 Gew.-% Polyoxyalkylenpolymere enthaltend einen Molekülteil H vorliegen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55