



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 459 282 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91108233.7

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

(22) Anmeldetag: 22.05.91

(30) Priorität: 01.06.90 DE 4017687

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
04.12.91 Patentblatt 91/49

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

(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

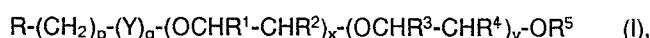
Die vorliegende Erfindung betrifft funktionelle Flüssigkeiten auf der Basis von Wasser, die als Verdickungsmittel Polyoxyalkylenpolymere enthalten.

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

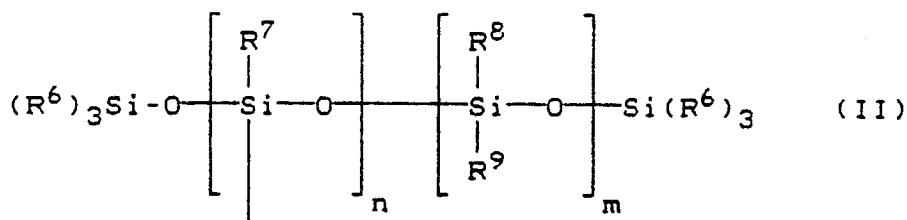
5 452 712, US-PS 4 481 367, CA-PS 862 804, WO-OS 84/361, Macromolecules 1987 (20), S. 3089 bis 3091 und Technical Data on Pluronic® Polyols - Kundenzirkular der Fa. BASF-Wyandotte Corp.). Insbesondere mit den in der DE-OS 38 36 902 beschriebenen Polyoxyalkylen-Blockcopolymeren erfolgt eine sehr gute Verdickungswirkung. Es wurde jetzt festgestellt, daß derartige Systeme zur Schaumbildung neigen und bei ihnen das Luftabscheidevermögen häufig zu gering ist.

10 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)).

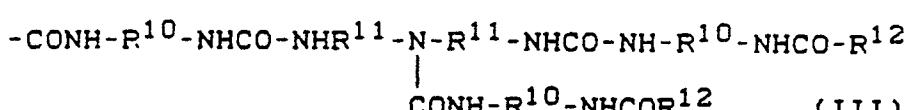
15 Es wurden nun funktionelle Flüssigkeiten gefunden, die Wasser und Polyoxyalkylenpolymere, sowie gegebenenfalls Alkohole und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie, bezogen auf Polyoxyalkylenpolymere, zusätzlich 0,2 bis 5 Gew.-% modifizierte Polyether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



20 25 in der  
R für

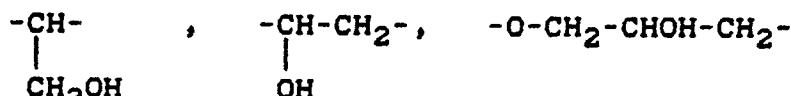


30 oder für



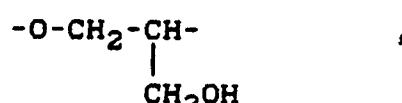
35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl,  
R<sup>5</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkyl- oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkarylrest

40 Y für



oder

50



55

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<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylrest,
- 5 R<sup>9</sup> Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylrest,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 50 und
- m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 50

und in Formel (III)

- 10 R<sup>10</sup> jeweils einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylenrest oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen substituierten C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkylen- oder -Arylenrest,
- R<sup>11</sup> jeweils einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylen- oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>14</sub>-Cycloalkylenrest und
- R<sup>12</sup> jeweils -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-(Y)<sub>q</sub>-(OCHR<sup>1</sup>-CHR<sup>2</sup>)<sub>x</sub>-(OCHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>)<sub>y</sub>-OR<sup>5</sup> bedeutet, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> 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 angeführten in Frage. Bevorzugt sind Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, die aus einem an einem Startermolekül (S) gebundenen hydrophoben Polyoxyalkylen-Block (P) und daran anschließend einem hydrophilen Polyaldehyinoxid-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 Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch darstellt und auf dieses, gegebenenfalls nach einer teilweisen oder 25 vollständigen Aminierung der an (S+P) vorhandenen OH-Gruppen, 5 bis 30 Mol (je Aldehyinoxid-Einheit in P) Ethylenoxid oder ein überwiegend Ethylenoxid enthaltendes Ethylenoxid/Propylenoxid-Gemisch aufpolymerisiert worden sind (siehe DE-OS 38 36 902).

Akkohole, 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 Tolatriazol, Di- und/oder Triethanolamin und Borsäureaminester (z.B. Rewocoros® RA-BE), Verschleißschutzmittel, wie Polyoxyethylen-octadecyletherphosphat (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-CHR<sup>1</sup>-CHR<sup>2</sup>) und (O-CHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>) in Blöcken, statistisch verteilt oder teilweise in Blöcken und teilweise statistisch verteilt vorliegen.

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

- 45 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff,
- R<sup>4</sup> für Methyl,
- R<sup>5</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest,
- Y für

50

$-O-CH_2-CHOH-CH_2-$  oder  $-O-CH_2-CH-$ ,



- 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)

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander je Methyl oder Phenyl,

R<sup>9</sup> 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)

R<sup>10</sup> jeweils einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylenrest oder einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Cycloalkylen- oder -Arylenrest,

R<sup>11</sup> jeweils einen C<sub>2</sub> bis C<sub>7</sub>-Alkylen- oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkylenrest und

10 in

R<sup>12</sup> die Symbole R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup>, p, q, x, y und Y die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

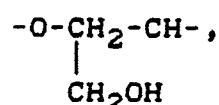
Besonders bevorzugte modifizierte Polyether der Formel (I) sind solche, bei denen

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff,

R<sup>4</sup> für Methyl,

15 R<sup>5</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenrest,

Y für -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- 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)

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> 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)

R<sup>10</sup> jeweils einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Arylrest,

R<sup>11</sup> jeweils einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylenrest und

in

35 R<sup>12</sup> die Symbole R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup>, 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 Erfahrungsgemäß 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 erfahrungsgemäß funktionellen Flüssigkeiten ist darauf zu achten, daß man 50 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 modifizierten Polyether gleichzeitig in Wasser einführt 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.

55 Man kann auch zunächst eine Mischung aus Polyoxyalkylenpolymeren, modifiziertem Polyether und wenig Wasser und/oder Alkohol bzw. Glykol herstellen und dieses Konzentrat dann durch Verdünnen mit Wasser auf das für eine erfahrungsgemäß 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 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 Polyoxyalkylenpolymeres 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 Katalysators, mit Fettsäuren, Fettsäureestern oder Fettsäurechloriden jeweils mit 6 bis 30 C-Atomen, mit Glycidylethern mit 4 bis 30 C-Atomen, mit  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Olefinoxiden mit 4 bis 18 C-Atomen (teil-)aromatischen 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 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 teilweise 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 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 erfindungsgemäß 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 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 erfindungsgemäß 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 Wasser und gegebenenfalls weiteren Komponenten eine erfindungsgemäß funktionelle Flüssigkeit herstellen.

### Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Materialien verwendet:

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

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

### B. Polyoxyalkylenpolymere

## Allgemeines Herstellungsverfahren für Polyoxyalkylenpolymere:

- 40 1. Stufe: Der Starter wurde in einem Reaktor vorgelegt und mit wässriger Kalilauge vermischt. Dann wurde unter verminderterem Druck auf 120 °C erwärmt und dabei Wasser abdestilliert.

45 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 Beendung der Alkylenoxid-Zugabe wurde noch 4 Stunden nachreagieren gelassen.

50 3. Stufe: Dem Reaktionsgemisch wurde erneut wässrige Kalilauge zugefügt und bei verminderterem 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 Beendung 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.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 1

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
<b>1. Stufe</b>								
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
<b>2. Stufe</b>								
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
<b>3. Stufe</b>								
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
<b>4. Stufe</b>								
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	14	5,8	6,0	6,0
Wassergehalt (%)	0,01	0,01	0,05	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03
Schmelzpunkt (°C) oder	63-65	56-57	62,4	-	-	-	-	58-61
Viskosität bei 25°C (mPa.sec)	-	-	-	100	550	100	550	135 840

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

## 55 C. Modifizierte Polyether

C1 gemischter modifizierter Polyether der Formel (I) mit R = Formel (II), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Wasserstoff, R<sup>3</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>7</sup> = Methyl, R<sup>5</sup> = n-Butyl, Y = -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-; p = 3, q = 1, x

- = 19 bzw. 26, y = 20 bzw. 15, n = 3 bis 6 und m = Null.
- C2 gemischter modifizierter Polyether der Formel (I) mit R = Formel (II), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Wasserstoff, R<sup>3</sup> = R<sup>6</sup> = R<sup>7</sup> = Methyl, R<sup>5</sup> = n-Butyl, Y = -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-, p = 3, q = 1, x = 16, y = 12, n = 6 bis 12 und m = Null.
- 5 C3 modifizierter Polyether der Formel (I) mit R = Formel (III), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Wasserstoff, R<sup>3</sup> = Methyl, R<sup>5</sup> = n-Butyl, p = Null, q = Null, x = 21, y = 16, R<sup>10</sup> jeweils Toluylen und R<sup>11</sup> jeweils Ethylen, wobei in den Resten R<sup>12</sup> jeweils R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Wasserstoff, R<sup>3</sup> = Methyl und R<sup>5</sup> = n-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 Röhren bei 70 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ein n-Alkyloxiran oder ein Glycidylether zugegeben 20 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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

**Tabelle 2**

hergestelltes, hydrophobiertes Polyoxyalkylenpolymer	eingesetztes Polyoxal-Kettenpolymer	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 % Stearylisocyanat
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 % Stearylisocyanat
B 3.5	B 3	2	2 % Stearylisocyanat
B 4.1	B 4	3	1 % Stearylchlorid
B 4.2	B 4	1	1,38 % Pentadecylphenylglycidylether
B 4.3	B 4	2	1 % Stearylisocyanat
B 4.4	B 4	2	2 % Stearylisocyanat
B 4.5	B 4	2	0,2 % Stearylisocyanat
B 5.1	B 5	2	0,88 % Stearylisocyanat
B 5.2	B 5	2	2,64 % Stearylisocyanat
B 6.1	B 6	2	3,8 % Stearylisocyanat
B 7.1	B 7	1	1 % Decyloxiran
B 7.2	B 7	2	1,52 % Stearylisocyanat
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 erfundungsgemäß 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 X	-	-	800/0,5	800/0,5
2	A 1	B 2 9,5 X	-	-	800/0,5	800/0,4
3	A 1	B 3 12,5 X	-	-	800/2	800/1
4	A 1	B 4 10 X	-	-	800/2	800/1
5	A 1	B 5 15 X	-	-	800/1	800/0,5
6	A 1	B 6 25 X	-	-	800/2,5	800/1
7	A 7	B 7 18 X	-	-	800/5	800/3
8	A 1	B 8 13 X	-	-	800/0,5	800/0,25
9	A 1	B 4 10 X	C1 0,4 X	-	800/1	630/1
10	A 1	B 4 10 X	C2 0,4 X	-	480/5	600/5
11	A 1	B 4 10 X	C3 0,4 X	-	70/5	80/5
12	A 1	B 4 10 X	[C1 + C2] je 0,4 X	-	140/5	140/5
13	A 1	B 4 10 X	[C1 + C2] je 0,2 X	-	310/5	220/5
14	A 1	B 4 10 X	[C1 + C2] je 0,1 X	-	330/5	230/5
15	A 1	B 4 10 X	[C1 + C2] je 0,05%	-	420/5	450/5

**Tabelle 3 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	Material A	Material aus Tabelle 1	Material C $\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \\ j \leq 0,05\% \end{array} \right]$	Material aus Tabelle 2	Schaumneigung in ml in min. bei 25°C bis 50°C	Luftabscheide- vermögen (min)
16	A 2	B 4 10 X	$\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \\ j \leq 0,05\% \end{array} \right]$	-	360/5 280/5	18
17	A 3	B 4 10 X	$\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \\ j \leq 0,05\% \end{array} \right]$	-	660/5 580/5	18
18	A 4	B 4 10 X	$\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \\ j \leq 0,05\% \end{array} \right]$	-	280/5 170/5	18
19	A 1	B 5 15 X	$C_1 0,4\%$	-	400/5 500/5	25
20	A 1	B 5 15 X	$\left[ \begin{array}{l} C_1 + C_2 \\ j \leq 0,05\% \end{array} \right]$	-	170/5 200/5	8
21	A 1	B 5 15 X	$C_3 0,1\%$	-	290/5 250/5	9

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

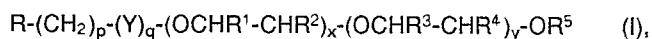
**Tabelle 3 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	Material A	Material aus Tabelle 1	Material C	Material aus Tabelle 2 aus Tabelle 2	Schaumneigung in ml in min. bei 25°C bis 50°C	Luftabscheidevermägen (min)
22	A 1	B 4 8 %	-	B 1.2 2 %	150/5	700/5
23	A 1	B 4 9,5 %	-	B 1.2 0,5 %	800/5	800/5
24	A 1	B 4 9 %	-	B 1.2 1 %	580/5	800/2
25	A 1	B 4 9 %	C1 0,4 %	B 1.2 1 %	350/5	300/5
26	A 1	B 4 9 %	C1 0,4 %	B 3.3 1 %	600/5	800/2
27	A 1	B 4 10 %	C1 0,4 %	B 3.4 1 %	570/5	180/5
28	A 1	B 4 10 %	-	B 3.4 1 %	600/5	800/5
29	A 1	B 4 10 %	-	B 3.5 1 %	500/5	450/5
30	A 1	B 4 9 %	C1 0,2 %	B 4.1 1 %	800/4	800/2
31	A 1	B 4 9 %	C1 0,2 %	B 4.3 1 %	450/5	200/5
32	A 1	B 4 9 %	-	B 4.3 1 %	500/5	800/5
33	A 1	B 4 10 %	C1 0,4 %	-	800/1	630/5
34	A 1	B 4 9 %	C1 0,4 %	B 4.3 1 %	500/5	270/5
35	A 1	B 4 9 %	C1 0,6 %	B 4.3 1 %	450/5	100/5
36	A 1	B 4 9 %	-	B 4.4 1 %	360/5	500/5
37	A 1	B 4 9 %	C1 0,4 %	B 4.4 1 %	600/5	50/5
38	A 1	B 4 10 %	-	B 5.2 1 %	380/4	250/2
39	A 1	B 4 10 %	-	B 6.1 1 %	550/5	380/5
40	A 1	B 4 9 %	-	B 7.2 1 %	350/5	400/5
41	A 1	B 4 9 %	C1 0,4 %	B 8.1 1 %	800/3	590/5

**55 Patentansprüche**

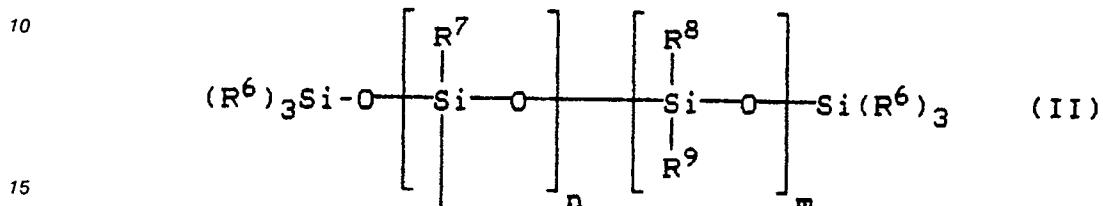
1. Funktionelle Flüssigkeiten, die Wasser und Polyoxyalkylenpolymere, sowie gegebenenfalls Alkohole und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf

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

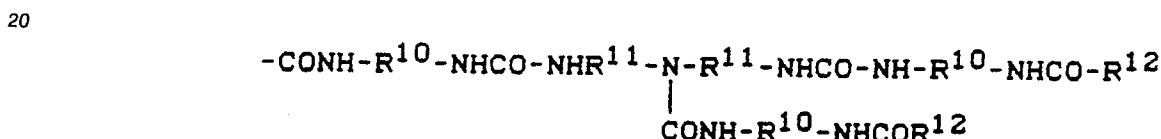


5 in der

R für



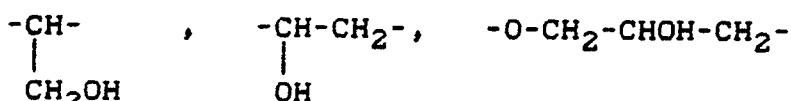
oder für



25  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl,  
 $R^5$  für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkyl- oder C<sub>7</sub>-  
bis C<sub>18</sub>-Alkarylrest

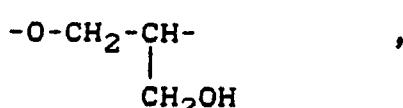
30 Y für

30



oder

40



45 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)

50  $R^6, R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander je einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten  
C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylrest,

$R^9$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-  
Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylrest,

n eine ganze Zahl von 1 bis 50 und

m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 50

55 und in Formel (III)

$R^{10}$  jeweils einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylenrest oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
Halogen substituierten C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloalkylen- oder -Arylenrest,

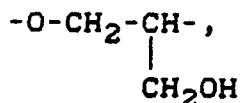
$R^{11}$  jeweils einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylen- oder C<sub>3</sub>-bis C<sub>14</sub>-Cycloalkylenrest und

R<sup>12</sup> jeweils -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-(Y)<sub>q</sub>-(OCHR<sup>1</sup>-CHR<sup>2</sup>)<sub>x</sub>-(OCHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>)<sub>y</sub>-OR<sup>5</sup> bedeutet, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> 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<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff,  
R<sup>4</sup> für Methyl,  
R<sup>5</sup> für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest,  
Y für -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- oder



20 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)

25 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander je Methyl oder Phenyl,  
R<sup>9</sup> 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)

30 R<sup>10</sup> jeweils einen C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylenrest oder einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Cycloalkylen- oder -Arylenrest,  
R<sup>11</sup> jeweils einen C<sub>2</sub> bis C<sub>7</sub>-Alkylen- oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkylenrest und in  
R<sup>12</sup> die Symbole R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup>, p, q, x, y und Y die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

35 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.

40 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.

50 6. Funktionelle Flüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, indem solche weiteren Molekülteile H eingeführt worden sind, indem man ein Polyoxyalkylenpolymeres, 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  $\alpha$ -Olefinoxiden mit 4 bis 30 C-Atomen oder mit Monoisocyanaten mit 12 bis 22 C-Atomen umsetzt.

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

**EP 0 459 282 A2**

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55