

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 694 606 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

31.01.1996 Patentblatt 1996/05

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 1/835**

(21) Anmeldenummer: **95111558.3**

(22) Anmeldetag: **22.07.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **29.07.1994 DE 4426889**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schmitt, Norbert, DI (FH)
D-84508 Burgkirchen (DE)**
- **Hingerl, Manuela
D-84577 Tüssling (DE)**

(54) **Mischungen von Alkoxylaten als schaumdämpfendes Mittel und deren Verwendung**

(57) Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus A) mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat und B) mindestens einem Fettamin und/oder Fettaminethoxylat. Sie weisen ein unerwartet hohes Schaumunterdrückungsvermögen auf und eignen sich insbesondere für wäßrige Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen.

EP 0 694 606 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mischungen von Alkoxylaten als schaumdämpfendes Mittel und deren Verwendung in Reinigungsflotten.

Für die Reinigung von harten Oberflächen wie Flaschen aus Kunststoff oder Glas, Geschirr aus Porzellan, Keramik, Glas oder Kunststoff und anderen Gegenständen aus diesen Werkstoffen oder auch Metallen werden vor allem maschinelle Reinigungsverfahren angewandt. Während bei Haushaltsspülmaschinen nur relativ geringe Flottenbewegungen entsprechend dem geringen Durchsatz an zu reinigendem Gut erforderlich sind, arbeiten gewerbliche und insbesondere industrielle Reinigungsanlagen bei großem Durchsatz mit sehr hohen Flottenbewegungen und Sprühintensitäten. Um eine schnelle Ablösung und Emulgierung der anhaftenden Verunreinigungen zu gewährleisten, werden in gewerblichen und insbesondere in industriellen Reinigungsanlagen üblicherweise wäßrige alkalische oder saure Reinigungsflotten eingesetzt. Wegen der hohen mechanischen Flottenbewegungen muß das System möglichst schaumarm oder schaumfrei sein, da übermäßige Schaumbildung zu Störungen im Betriebsverhalten der Anlage führen kann, so zum Beispiel, wenn der in der Schaumschicht sich ansammelnde Schmutz nicht ausreichend ausgetragen werden kann. Zusätzliche Tendenzen zur Schaumbildung werden durch die vom Reinigungsgut in die Flotte eingeschleppten Verunreinigungen, besonders durch proteinhaltige Reste am Reinigungsgut, hervorgerufen. Im Falle der Flaschenreinigung gilt dies besonders auch für die zu entfernenden Etiketten, durch die Leimreste und Reste von Druckfarben einschließlich der in letzteren enthaltenden Tensidhilfsmittel in die Reinigungsflotte eingebracht werden.

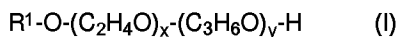
Es ist schon seit langem bekannt, nichtionische Tenside als schaumdämpfende (schaumunterdrückende) Mittel in wäßrigen Reinigungsflotten einzusetzen. Dies sind insbesondere Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Amine, längerkettige Fettalkohole oder Alkylphenole, Polyglykoetherformale oder -acetale oder Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids. Derartige Tensidsysteme können durch geeignete Variation der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Anteile auf möglichst geringe Schaumneigung und erhöhte Reinigungswirkung eingestellt werden, wobei ein Übergewicht des Propylenoxids die erstere Eigenschaft, ein Übergewicht des Ethylenoxids die letztere Eigenschaft begünstigt. Jedoch stellt eine solche Einstellung dieser Eigenschaften immer einen Kompromiß dar, und es wäre wünschenswert, mehr von der einen Eigenschaft zu erhalten, ohne auf Anteile der anderen verzichten zu müssen. Bei maschinellen Reinigungsprozessen für Flaschen, Geschirr und dergleichen im industriellen Bereich, die unter hoher mechanischer Bewegung ablaufen, ist für einen störungsfreien Betrieb - wie oben erwähnt - vor allem Schaumarmut der Reinigungsflotten (Reinigungsbäder) erforderlich.

In den neueren Druckschriften WO 91/09925 und WO 92/14808 werden Mischungen von Alkoxylaten als Schaumunterdrücker bei der maschinellen Reinigung von harten Oberflächen beschrieben. Das in WO 91/09925 beschriebene Mittel besteht im wesentlichen aus mindestens einem Fettalkoholethoxylat mit 2 bis 12 Ethylenoxid-Einheiten und mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat mit 2 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten und 2 bis 8 Propylenoxid-Einheiten im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 und jenes gemäß WO 92/14808 aus 2 Fettalkoholethoxylatpropoxylaten im Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10, wobei der eine Fettalkylrest 8 bis 18 C-Atome und der andere 10 bis 20 C-Atome hat, mit der Maßgabe, daß sich die beiden Fettalkylreste in der durchschnittlichen Anzahl der C-Atome um mindestens 0,5 unterscheiden. Auch diese auf Fettalkoholalkoxylaten allein basierenden Mischungen lassen insbesondere bezüglich Schaumverhalten noch zu wünschen übrig.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Kombinationen von Fettalkoholethoxylatpropoxylaten und Fettaminen oder Fettaminethoxylaten eine unerwartet hohe schaumdämpfende Wirkung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus

A) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, von mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel I



worin R¹ ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, x eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2,5 bis 5, und y eine Zahl von 1 bis 10 ist, vorzugsweise von 3 bis 6, und

B) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, von mindestens einem Fettamin oder Fettaminethoxylat oder einer Mischung davon der allgemeinen Formel II



worin R² ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, und m plus n eine Zahl von 0 bis 10 ist, vorzugsweise von 2 bis 8, Gewichtsprozente bezogen auf die Mischung.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Komponenten A) und B) sei noch folgendes gesagt: Die Alkylreste und Alkenylreste, R¹ und R², können gerade oder verzweigt sein, wobei gerade bevorzugt sind. Die Alkenylreste weisen vorzugsweise 1 bis 3 Doppelbindungen auf. Die für x, y und m plus n angegebenen Zahlen sind statistische Mittelwerte (Durchschnittswerte), das heißt x, y, m und n können jeweils eine ganze oder gebrochene Zahl sein. Die Komponente A) ist also ein Umsetzungsprodukt von einem Fettalkohol mit zunächst x mol Ethylenoxid und anschließend y mol Propylenoxid, das vom Typ -CH₂-CH(CH₃)O- oder -CH(CH₃)-CH₂O- sein kann, wobei letzterer bevorzugt ist. Die Komponente B) ist ein Fettamin (primäres Amin) mit den angegebenen Alkyl- oder Alkenylgruppen oder vorzugsweise ein Umsetzungsprodukt von einem solchen Fettamin mit m plus n mol Ethylenoxid. Als Komponente B) sind also die Fettaminethoxylate gemäß Formel II bevorzugt. Beispiele für Alkyl- und Alkenylreste in Formel I und II sind n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Dodecyl, Stearyl, n-Eikosyl, Oleyl, Cocosalkyl und Talgalkyl sowie Alkyl- oder Alkenyl-Gemische, zum Beispiel ein Gemisch aus C₁₂-Alkyl bis C₁₄-Alkyl (C_{12/14}). All die Verbindungen gemäß Komponente A) und B) sind bekannt und im Handel erhältlich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen schaumdämpfenden Mittel erfolgt einfach durch Zusammenmischen der Komponenten A) und B) und gegebenenfalls weiterer zweckmäßiger Komponenten und Additive bei einer Temperatur von 15 bis 50 °C, vorzugsweise 20 bis 30 °C, und vorteilhafterweise unter Rühren.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in unverdünnter Form, das heißt als solche oder zum Beispiel zwecks besserer Dosierbarkeit in Form wäßriger Konzentrate eingesetzt werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels. Selbstverständlich können die Komponenten A) und B) auch getrennt der wäßrigen Reinigungsflotte zugesetzt werden. Die Anwendungskonzentration in den wäßrigen Flotten (alkalisch oder sauer) liegt zweckmäßigerweise bei 0,05 bis 10 g des erfindungsgemäßen Gemisches pro Liter Reinigungsflotte, vorzugsweise bei 0,1 bis 2 g pro Liter. Die genannten Anwendungskonzentrationen sind nicht-kritische Angaben, da sich die Menge in gewissem Ausmaß nach der Art der zu reinigenden Oberfläche und nach Art und Umfang der Verunreinigungen richtet.

Wie oben erwähnt, können den erfindungsgemäßen Tensidgemischen weitere Zusatz- und Hilfsstoffe zur Herstellung handelsüblicher Formulierungen beigegeben werden. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren und Desinfektionsmittel. Hier sind ferner zu nennen die bekannten Gerüststoffe, die gegebenenfalls gleichzeitig Komplexbildner sind. Dazu gehören die kondensierten Phosphate wie Tripolyphosphate und Pentanatriumtriphosphat, die komplexbildend wirkenden Aminopolycarbonsäuren und deren Salze, so zum Beispiel die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und der Ethylendiamintetraessigsäure, und die komplexbildenden Hydroxycarbonsäuren und polymeren Carbonsäuren wie Zitronensäure, Weinsäure und dergleichen. Eine weitere Klasse von komplexbildenden Gerüststoffen sind polyphosphonsaure Salze, wie beispielsweise die Alkalisalze von Aminophosphonsäure. Schließlich können auch Gerüststoffe wie Silicate, beispielsweise Natriummetasilicat, Carbonate, Bicarbonate, Borate und Citrate hinzugefügt werden. Mit Hilfe solcher Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Tensidgemische gegebenenfalls in Pulverform überführt werden und in dieser Form zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich durch eine hohe schaumunterdrückende Wirkung aus. Sie besitzen eine extrem niedrige Schaumneigung und Schaumbildungstendenz sowohl bei niedrigen als auch bei erhöhten Temperaturen (zum Beispiel im Bereich von 15 bis 80 °C) und ebenso auch bei einer sehr starken Flottenbewegung und Anwesenheit schaumfördernder Verschmutzungen wie Eiweiß, Milch, Bier, Limonade, Leim oder anderen Klebstoffen und dergleichen. Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen daneben eine hohe Reinigungswirkung und ein hohes Schmutzaufnahmevermögen auf. Diese letztere Eigenschaft gestattet lange Standzeiten in der Anlage bis zu deren Neubefüllung ohne Beeinträchtigung der Reinigungswirkung. Ihr gutes Netzvermögen und Ablaufverhalten ermöglichen eine schnelle Schmutzablösung und somit einen hohen Durchsatz an Reinigungsgut. Ebenso ist die Freiheit von Flecken und Schlieren sowie hoher Glanz des gereinigten Gutes gewährleistet. Die erfindungsgemäßen Gemische sind auch beständig gegen Alkali und Säuren und zusammen mit diesen über lange Zeiträume lagerstabil.

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische eignen sich zur Schaumunterdrückung in Reinigungsflotten ganz allgemein. Sie eignen sich insbesondere für alkalische Flotten zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen, so zum Bei-

spiel für Flotten in Haushaltsgeschirrspülmaschinen und in gewerblichen Reinigungsanlagen. Sie sind vor allem geeignet im Falle von industriellen Reinigungsanlagen für harte Oberflächen wie Geschirr- und Flaschenspülanlagen, die mit wäßrigen alkalischen Flotten unter hohen mechanischen Flottenbewegungen im Dauerbetrieb arbeiten, wobei die pH-Werte ≥ 10 oder ≥ 12 sein können (hochalkalische Flotten). Als weiteres Beispiel sei die Reinigung von Flaschen aus Glas oder Kunststoff (vorzugsweise Polyester wie Polyethylenterephthalat) in Brauereien genannt, wobei aufgrund der weitgehenden Schaumfreiheit ein problemloses Austragen der abgelösten Etiketten möglich ist und außerdem gewährleistet ist, daß bei Befüllung der gereinigten Flaschen mit dem schäumenden Bier keine Beeinträchtigung durch Schaumzusammenbruch eintritt. Alkalische Reinigungsflotten bestehen bekanntlich im wesentlichen aus 95 bis 99 Gew.-% Wasser und 1 bis 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich auch für wäßrige saure Reinigungsflotten, die bekanntlich im wesentlichen aus 50 bis 80 Gew.-% Wasser und 20 bis 50 Gew.-% von vorzugsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure bestehen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele noch näher erläutert (EO = Ethylenoxid und PO = Propylenoxid).

Beispiel 1

70 Gew.-% von einem Alkoxyolat der Formel

$R^1-O-(C_2H_4O)_2-(C_3H_6O)_4-H$, worin R^1 $C_{12/14}$ -Alkyl ist (das ist kurz ausgedrückt: $C_{12/14}$ -Alkohol + 2 EO + 4 PO),

und

30 Gew.-% von einem Cocosaminethoxyolat mit 8 mol Ethylenoxid (das ist kurz ausgedrückt: Cocosamin + 8 EO).

Beispiel 2

80 Gew.-% $C_{12/15}$ -Alkohol + 5 EO + 5 PO

20 Gew.-% Oleylamin + 2 EO

Beispiel 3

80 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 3 EO + 4,5 PO

20 Gew.-% Stearylamin + 8 EO

Beispiel 4

70 Gew.-% $C_{10/12}$ -Alkohol + 4 EO + 4 PO

30 Gew.-% Cocosamin + 2 EO

Vergleichsbeispiel 1 (gemäß WO 91/09925)

50 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 4 EO

50 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 3,6 EO + 5 PO

Vergleichsbeispiel 2 (gemäß WO 91/09925)

50 Gew.-% $C_{12/16}$ -Alkohol + 7 EO

50 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 2 EO + 4 PO

Vergleichsbeispiel 3 (gemäß WO 91/09925)

66,5 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 5,6 EO + 4 PO

33,5 Gew.-% C_{11} -Alkohol + 5 EO

Vergleichsbeispiel 4 (gemäß WO 92/14808)

50 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkohol + 4 EO + 4 PO

50 Gew.-% $C_{12/15}$ -Alkohol + 5 EO + 5 PO

Vergleichsbeispiel 5 (gemäß WO 92/14808)

50 Gew.-% C_{12/14}-Alkohol + 5,6 EO + 4 PO

50 Gew.-% C_{12/15}-Alkohol + 5 EO + 5 PO

- Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen angegebenen Komponenten wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zusammengemischt. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Mischungen und Mischungen des Standes der Technik wurden bezüglich Schaumverhalten geprüft. Die Prüfung erfolgte nach DIN 53 902 (DIN = Deutsche Industrienorm) bei 15 und 65 °C. Dazu wurden 0,3 g von der Mischung in einem Liter vollentsalztem Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden 200 ml in den 1000-ml-Meßzylinder gegeben und mit der gelochten Schlagscheibe 30mal geschlagen. Die entstandene Schaumhöhe im Meßzylinder, ausgedrückt in Milliliter, stellt den Schaumwert der Mischung dar. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

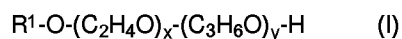
Mischungen der	Schaumverhalten	
	15 °C	65 °C
Beispiele		
1	60 ml	0 ml
2	60 ml	0 ml
3	60 ml	0 ml
4	70 ml	0 ml
Vergleichsbeispiele		
1	80 ml	20 ml
2	80 ml	20 ml
3	110 ml	10 ml
4	110 ml	0 ml
5	100 ml	10 ml

- Wie die Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Mischungen einen unerwartet niedrigen Schaumwert auf. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind aufgrund ihrer extrem niedrigen Schaumwerte und ihrer übrigen vorteilhaften Eigenschaften ausgezeichnete Zusätze insbesondere zu Reinigungsflotten für die Reinigung von harten Oberflächen.

Patentansprüche

1. Mischungen von Alkoxylaten als schaumdämpfendes Mittel, bestehend im wesentlichen aus

A) 10 bis 90 Gew.-% von mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat der allgemeinen Formel I



worin R¹ ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, x eine Zahl von 1 bis 10 und y eine Zahl von 1 bis 10 ist, und

B) 10 bis 90 Gew.-% von mindestens einem Fettamin oder Fettaminethoxylat oder einer Mischung davon der allgemeinen Formel II



worin R² ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist und m plus n eine Zahl von 0 bis 10 ist, die Gewichtsprozentage sind bezogen auf die Mischung.

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in einer Menge von 70 bis 90 Gew.-% vorliegt und die Komponente B) in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%.
3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R¹ ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist, x eine Zahl von 2,5 bis 5 und y eine Zahl von 3 bis 6 ist und in Formel II R² ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen und m plus n eine Zahl von 2 bis 8 ist.
4. Verwendung der Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in wäßrigen Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen.
5. Verwendung der Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in wäßrigen Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung von Flaschen aus Glas oder Polyester.