

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
01.06.83

(51) Int. Cl.³ : **C 11 D 1/722**

(21) Anmeldenummer : **81100589.1**

(22) Anmeldetag : **28.01.81**

(54) **Butoxylierte Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole als schaumarme Tenside in Spül- und Reinigungsmitteln.**

(30) Priorität : **14.02.80 DE 3005515**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.08.81 Patentblatt 81/34

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **01.06.83 Patentblatt 83/22**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen :
CH A 573 467
DE A 1 767 173
DE A 1 814 439
DE A 2 224 992
DE A 2 748 126

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder : **Klahr, Erhard, Dr.**
Londoner Ring 11
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Hettche, Albert, Dr.**
Kleiststrasse 12
D-6711 Hessheim (DE)
Erfinder : **Trieselt, Wolfgang, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Stoeckigt, Dieter**
Koenigstrasse 4
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Trapp, Horst, Dr.**
Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10A
D-6831 Plankstadt (DE)

EP 0 034 275 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Butoxylierte Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole als schaumarme Tenside in Spül- und Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft die Verwendung von nichtionischen Tensiden, die durch Ethoxylierung von höheren Alkoholen und anschließende Butoxylierung erhalten worden sind, in schaumarmen Spül- und Reinigungsmitteln, die vor allem in technischen Reinigungsprozessen Verwendung finden.

Für die Reinigung von Geschirr und sonstigen Gegenständen aller Art aus Glas, Porzellan, Keramik oder Metall benützt man heutzutage hauptsächlich maschinelle Spülverfahren. Hierbei werden spezielle oberflächenaktive Verbindungen enthaltende Spülmittel eingesetzt, die möglichst schaumarm sein müssen, damit sie die Funktion der Spülmaschinen nicht beeinträchtigen. Eine zu starke Schaumbildung, hervorgerufen durch die starke Flottenbewegung in der Maschine, führt zu erheblichen Störungen, da die Schaummassen die mechanische Wirkung der auf das Reinigungsgut aufgespritzten Flotte herabmindern und die Maschine zum Überlaufen bringen.

Eine bedeutende Klasse nichtionogener Tenside für diesen Zweck bilden die allgemein als Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere bezeichneten Verbindungen, wie sie in der US-Patentschrift 2,674,619 beschrieben sind.

Diese Tenside zeichnen sich durch gute Schaumarmut und gutes Dispergiervermögen aus. Sie besitzen jedoch ein sehr geringes Netzvermögen, und die biologische Abbaubarkeit, wie sie in der Gesetzgebung der Bundesrepublik Deutschland und auch in anderen Ländern vorgeschrieben ist, liegt weit unter 80 %.

Aus der DE-A-18 14 439 sind wenigschäumende, nichtionogene Tenside bekannt, die durch Reaktion von maximal 1,5 Mol Butylenoxid mit einem höheren Alkanolethoxylat, das 4 bis 10 Mol Äthylenoxid pro höherem Alkanol enthält, erhalten worden sind.

Es hat sich aber herausgestellt, daß die in der genannten Literaturstelle empfohlenen Tenside hinsichtlich ihrer Schaumarmut bei starker Flottenbewegung und hoher Eiweißbelastung noch nicht befriedigen können. Es ist bekannt — und hierzu bedarf es keiner Literaturstelle —, daß man durch Einwirkung höherer Alkylenoxide, wie Propylen- oder Butylenoxid auf ethoxylierte Alkohole eine Schaumdämpfung erreichen kann, und zwar desto mehr, als man steigende Mengen derartiger höherer Alkylenoxide einwirken läßt.

Schließlich sind aus der DE-A-17 67 173 nichtionische Tenside bekannt, die durch Reaktion eines C₈- bis C₂₀-Alkohols mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und anschließender Reaktion auf 1 bis 6 Mol Butylenoxid erhalten werden. Diese Tenside sind aber gemäß dieser Literaturstelle nur einsetzbar, wenn sie zwingend in Mischung mit einem ethoxylierten Diol verwendet werden, und nur dann weist dieses System die erforderlichen Schaumeigenschaften auf.

Für einzeln einzusetzende Tenside läuft das Problem der biologischen Abbaubarkeit den Bedingungen der Schaumdämpfung nach den bisherigen Kenntnissen in der Literatur diametral entgegen.

So ist z. B. aus dem Kongreßbericht des VI. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe, 11.-15. Sept. 1972 in Zürich von W.K. Fischer der Firma Henkel, KGaA, bekannt (siehe Bd. III, Seite 746 a.a.O Fig. 9), daß äthoxylierte C₁₂- bis C₂₀-Fettalkohole mit 2 Mol Butylenoxid als Endgruppen eine biologische Abbaubarkeit besitzen, die die nach dem in dieser Literaturstelle angegebenen Flaschentest (Henkel) absolut unbefriedigend sein sollen.

Es bestand die Aufgabe speziell für technische Reinigungsprozesse Tenside nichtionischer Art zu entwickeln, die einerseits schaumarm und andererseits auch den gesetzlichen Vorschriften entsprechend biologisch abbaubar sind.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise entgegen den Angaben in der vorgenannten Literaturstelle mit Tensiden erreicht, wie sie gemäß Patentanspruch definiert sind.

Es handelt sich um C₈- bis C₂₀-Alkanole, die mit 4 bis 14 Mol Ethylenoxid ethoxyliert und anschließend mit 1,6 bis 2,4 Mol Butylenoxid butoxyliert worden sind.

Diese Tenside sind aufgrund unserer Untersuchungen nach den Vorschriften vom 30.01.1977 im Bundesgesetzblatt, Teil 1, Seiten 244 ff geltenden Normen als einwandfrei biologisch abbaubare Tenside einzustufen.

Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside sind definitionsgemäß Fettalkohole oder Fettalkoholgemische mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen. Sie können verzweigt oder geradkettig sein; bevorzugt sind solche, die möglichst geradkettig oder nur in geringem Umfang verzweigt sind. Es handelt sich hierbei um Alkohole wie z. B. Octanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Oxadecanol (Stearylalkohol) sowie deren Gemische. Technisch besonders bevorzugt sind solche, die gemäß der Ziegler- oder der Oxo-Synthese erhalten worden sind. Es handelt sich hierbei um Gemische, die 9/11, 13/15 oder 16/18 (Oxosynthese) C-Atome enthalten. Genauso günstig sind die nach der Ziegler-Synthese erhaltenen 8/10, 10/12, 12/16 oder 16/20 Alkylgruppen enthaltenden Alkoholgemische.

Besonders vorteilhaft ist der C₁₀/C₁₂-Schnitt, der nach der genannten Ziegler-Synthese erhaltenen Alkoholfraktion.

Die Alkohole enthalten 4 bis 14, vorzugsweise 5 bis 11-Ethylenoxidgruppen. Die so erhaltenen Ethoxylate werden anschließend pro Mol Ethoxylat mit 1,6 bis 2,4, vorzugsweise mit 2 bis 2,4 Mol 1,2-Butylenoxid umgesetzt.

Mit den so erhaltenen Tensiden erreicht man einen maximalen Kompromiß bezüglich Schaumarmut und gleichzeitiger biologischer Abbaubarkeit von mindestens 80 % gemäß der oben genannten gesetzlichen Vorschrift der BRD.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside werden z. B. in gewerblichen Geschirrspülmaschinen im Klarspülprozeß eingesetzt.

Hierbei verwendet man beispielsweise in der Klarspülformulierung 7 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, an erfindungsgemäß zu verwendendem Tensid, 1 bis 20 Gew.-% eines Diols, wie Glykol oder Propandiol, 1 bis 20 Gew.-% eines Alkylsulfonats, wie Cumolsulfonat und 0 bis 30 Gew.-% einer sauren Komponente, wie Zitronensäure oder technischer Säuregemische, von denen vor allem eine Mischung aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure technisch von besonderer Bedeutung ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside sind vor allem in technischen Reinigungsprozessen einsetzbar, die infolge ihrer starken Turbulenz eine besonders starke Schaumbildung verursachen können, d. h. es handelt sich z. B. um sog. Geschirrspül-Bandmaschinen, wie sie beispielsweise in Großküchen von Hotels und Krankenhäusern Verwendung finden.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Die Trübungspunkte wurden nach DIN 53917 bestimmt.

Um bezüglich Schaum vergleichbare Werte zu erhalten, wurde jeweils von Produkten gleichen Trübungspunkts ausgegangen.

Die Schaumeigenschaften der Tenside wurden in einem Geschirrspülautomaten unter Eiweißbelastung geprüft (« Eitest »).

Eitest

Durch magnetische Induktionsmessung wurde in einem Geschirrspülautomaten mit Hilfe eines Zählwerks die Zahl der Umdrehungen eines Spülarms bestimmt.

Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von Proteinen (Eiweiß) auftritt, wird die Umdrehungszahl des Spülarms vermindert. Diese Verminderung der Umdrehungszahl stellt ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Geschirrspülautomaten dar.

Die Testzeit betrug 12 Minuten, wobei nach bestimmten Zeiten die Umdrehungszahlen pro Minute aus der Gesamtumdrehungszahl berechnet wurden. Der Waschvorgang begann bei Raumtemperatur, und nach etwa 10 Minuten betrug die Temperatur des Wassers 60 °C.

Die biologische Abbaubarkeit wurde nach den Vorschriften im Bundesgesetzblatt, Teil 1, Seiten 244 ff (Bestätigungstest) bestimmt.

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle

Produkt		Trübungspunkt Wasser DIN 53917	Schaum Geschirrspül- maschine mit Eiweißbelastung	Biologische Abbaubarkeit Bestätigungs- Test
C _{13/15} Oxoalk.	5.5 EO + 1 BO ⁽⁺⁾	14 °C	67 UpM	> 80 %
"	4.3 EO + 4 PO	14 °C	60 UpM	> 80 %
"	7 EO + 2.4 BO	14 °C	83 UpM	> 80 %
Alfol _{10/12}	5.5 EO + 1 BO	20 °C	53 UpM	> 80 %
"	3.8 EO + 4 PO	20 °C	55 UpM	> 80 %
"	7 EO + 2 BO	20 °C	65 UpM	> 80 %
C _{13/15} Oxoalk.	5 EO + 1 BO	6 °C	80 UpM	> 80 %
"	6.0 EO + 2.4 BO	6 °C	96 Upm	> 80 %
Alfol _{10/12}	7.5 EO + 1 BO	43 °C	42 UpM	> 80 %
"	10.3 EO + 2 BO	43 °C	65 UpM	> 80 %
"	11 EO + 2.4 BO	43 °C	75 UpM	> 80 %

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Adduke bei guter biologischer Abbaubarkeit optimale Schaumeigenschaften besitzen.

⁽⁺⁾BO = Butylenoxid

EO = Ethylenoxid

Anspruch

5 Schaumarme und biologisch abbaubare Reinigungs- und Spülmittel basierend auf ethoxylierten und anschließend butoxylierten aliphatischen Alkoholen als Tensidkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel als Tensidkomponente mindestens einen 4- bis 14-fach ethoxylierten C₈- bis C₂₀-Alkohol enthalten, der mit 1,2-Butylenoxid im Molverhältnis 1 : 1,6 bis 1 : 2,4 umgesetzt worden ist.

Claim

10 A low-foaming and biodegradable cleaning and dishwashing agent, based on an oxyethylated and subsequently oxybutylated aliphatic alcohol as surfactant, which contains, as surfactant, at least one C₈-C₂₀-alcohol which has been oxyethylated with from 4 to 14 moles of ethylene oxide and reacted with 1,2-butylene oxide in a molar ratio of from 1 : 1.6 to 1 : 2.4.

Revendication

20 Agent de nettoyage et de rinçage, faiblement moussant et biologiquement dégradable, à base d'alcools aliphatiques éthoxylés puis butoxylés, comme composant tensio-actif, caractérisé par le fait que le moyen servant de composant tensio-actif, contient au moins un alcool en C₈ à C₂₀ éthoxylé 4 à 14 fois et que l'on a fait réagir avec du 1,2-butylèneoxyde en rapport molaire de 1/1,6 à 1/2,4.

25

30

35

40

45

50

55

60

65