

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: B 01 D
C 11 D

19/04
3/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(11)

(12) PATENTSCHRIFT A5

633 193

(21) Gesuchsnummer: 2467/78

(22) Anmeldungsdatum: 07.03.1978

(30) Priorität(en): 10.03.1977 DE 2710355

(24) Patent erteilt: 30.11.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1982

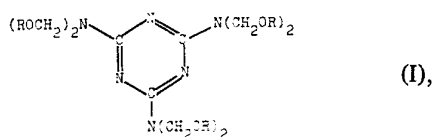
(73) Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

(72) Erfinder:
Dr. Johannes Perner, Neustadt 1 (DE)
Dr. Günter Frey, Boehl-Iggelheim 1 (DE)
Dr. Herbert Helfert, Frankenthal (DE)
Dr. Rolf Fikentscher, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verwendung von Melaminderivaten als Schaumdämpfer.

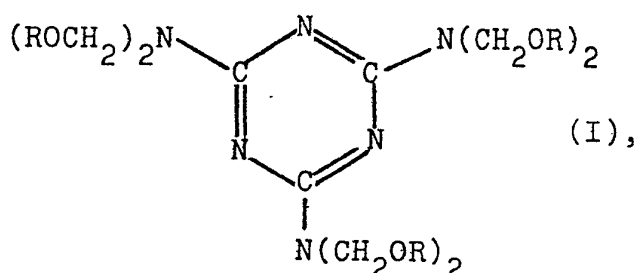
(57) Verbindungen der Formel I



in der 25 bis 100 % aller Reste R für einen C₇- bis C₂₂-Alkylrest oder einen Acylrest einer C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäure und die übrigen Reste R für einen C₁- bis C₄-Alkylrest stehen, werden als Schaumdämpfer verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



in der 25 bis 100% aller Reste R für einen C₇- bis C₂₂-Alkylrest oder einen Acylrest einer C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäure und die übrigen Reste R für einen C₁- bis C₄-Alkylrest stehen, als Schaumdämpfer.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass solche Verbindungen der Formel I gewählt werden, bei denen 25 bis 100% aller Reste R den Acylrest einer C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäure bedeuten.

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Melaminderivaten als Schaumdämpfer, die in anionaktiven, nichtionischen und kationaktiven Wasch- und Reinigungsmittelsystemen wirksam sind.

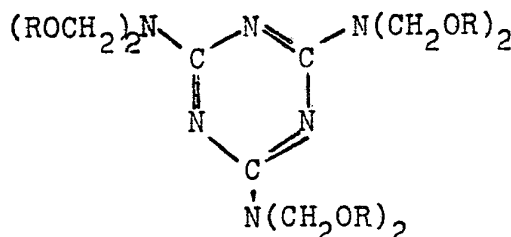
In Haushaltswaschmitteln für die Maschinenwäsche setzt man vorwiegend stark schäumende Aniontenside als Hauptwaschaktivsubstanz ein. Um ein Übersäumen der Waschmaschine zu verhindern, was zum Verlust von Waschflotte führt, muss man gleichzeitig Schauminhibitoren verwenden. Als hauptsächlicher Schauminhibitor wird z. Zt. Seife, d. h. die Na-Salze von Fettsäuren, eingesetzt. Insbesondere das Na-Salz der Behensäure liefert gute Ergebnisse (DE-PS 1 056 316 und DE-AS 1 080 250). Als eigentliche schaumdämpfende Agentien wirken dabei die Erdalkalisalze der Fettsäuren, insbesondere die Ca-Salze. Diese Erdalkalitionen werden durch die jeweils vorhandene Wasserhärte geliefert. Enthält nun das verwendete Wasser nicht genügend Erdalkalitionen (weiches Wasser), kann die erforderliche Ca-Seife nicht in genügendem Masse gebildet werden. Als Folgeerscheinung ist ein Übersäumen der Waschmaschine festzustellen. Die zweite Einschränkung für Ca-Behenat als Schauminhibitor ist darin zu sehen, dass selbst in hartem Wasser nicht alle Aniontenside genügend inhibiert werden können. Sind in einer Waschmittelflotte sehr starke Komplexbildner, wie z. B. Nitritotriessigsäure, enthalten, so können aufgrund der grossen Stabilität der Ca-Nitritotriessigsäure-Komplexe ebenfalls keine schaumdämpfend wirkenden Ca-Seifen gebildet werden.

Es wurden auch schon andere Schaumverhütungsmittel verschiedenartiger chemischer Konstitutionen mit reinigungsaktiven Substanzen zusammen verwendet. Die DE-AS 1 257 338 lehrt N-substituierte Melamine, in denen jedes der drei primären Stickstoffatome mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen trägt, als Schaumdämpfer. Auch diese Mittel können – vor allem bei hohen Waschttemperaturen und in kleineren Konzentrationen (<0,5%) noch nicht befriedigen, da die Waschmaschinen dann häufig immer noch zum Übersäumen neigen.

Die DE-AS 1 617 127 lehrt ähnliche Triazinderivate, bei denen jedoch eine Dialkylaminogruppe durch Chlor ersetzt wird. Diese Verbindungen werden für sich allein und in Kombination mit solchen gemäss DE-AS 1 257 338 ebenfalls als Schaumdämpfer beschrieben. Auch diese sind aber noch nicht für alle Waschmittelarten zu gebrauchen – sie vermögen vor allem in weichem Wasser die Schaumteilchen in niedrigen Konzentrationen noch nicht zu unterdrücken.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Verbindungen zu finden, die als Schaumdämpfer geeignet sind, die vor allem bei hohen Waschttemperaturen (ca. 95 °C) und in möglichst geringen Konzentrationen wirksam sind, und die technisch in einfacher Weise herzustellen sind.

Dieses Ziel wird mit Melaminderivaten der Formel I



in der 25 bis 100% aller Reste R für einen C₇- bis C₂₂-Alkylrest oder einen Acylrest einer C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäure und die übrigen Reste R für einen C₁- bis C₄-Alkylrest stehen, überraschenderweise erreicht.

Die Herstellung ist einfach und spielt sich im allgemeinen in der Weise ab, dass man Hexamethylolmelamin oder Hexamethylol(mono-bis-hexa-) C₁- bis C₄-Alkyläther, vorzugsweise den Hexamethyläther in an sich bekannter Weise mit aliphatischen C₇- bis C₂₂-Alkoholen oder C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäuren umsetzt.

Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäss einzusetzenden Melaminderivate sind ausser Hexamethylolmelaminhexa-C₁- bis C₄-alkyläthern aliphatische C₇- bis C₂₂-Alkohole oder C₇- bis C₂₂-Alkan- oder Alkencarbonsäuren.

Als Alkohole sind beispielsweise zu nennen: Heptanol, n-Octanol, iso-Octanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Stearylalkohol, C₉/C₁₁-Oxoalkohol oder C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol, C₁₆/C₁₈-Ziegler-Alkohol sowie Gemische der einzelnen Alkohole. Von besonderem technischem Interesse sind C₉/C₁₁-Oxoalkohole, C₁₃/C₁₅-Oxoalkohole und C₁₆/C₁₈-Ziegler-Alkohole und die Einzelvertreter Stearylalkohol und 2-Äthylhexanol (Isooctanol).

Als Carbonsäuren kommen z. B. in Betracht: Önanth-, Capryl-, Isooctan-(2-Äthylhexan-), Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Öl-, Arachin-, Talgfett-, Kokosfett-, Behensäure und deren Gemische. Hier sind vor allem Isooctansäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Behensäure sowie Gemische aus Isooctansäure und Stearinsäure von speziellem Interesse, wie weiter unten noch ausgeführt wird. Die Reaktion zwischen den Alkyläthern des Hexamethylolmelamins – im folgenden Hexamethyläther als bevorzugter Vertreter genannt – spielt sich in Gegenwart saurer Agentien oder von Lewissäuren ab. Solche Agentien sind beispielsweise Salzsäure, Oxalsäure, phosphorige Säure, Schwefelsäure, Perchlorsäure bzw. BF₃, BF₃-Ätherat oder ZnCl₂. Sie sind, bezogen auf den Gesamtansatz zu ca. 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,3 bis 0,6 Gew.-%, anwesend. Die Reaktion wird bei Temperaturen je nach Kettenlänge der eingesetzten Alkohole oder Carbonsäuren von ca. 120 bis 190 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit kann von 1 bis 20 Stunden je nach Zahl der umgesetzten Methylgruppen schwanken.

Hexamethyläther und Alkohol bzw. Carbonsäure reagieren in Molverhältnissen von 1:1,5 bis 1:6 miteinander, d. h. beim erstgenannten Verhältnis ist der Alkyl- bzw. Acylrest (mit 7 bis 22 C-Atomen) zu durchschnittlich 25% und beim letztgenannten zu 100% anwesend.

Diese Prozentangaben sind Durchschnittswerte, d. h. es liegen bei Umsetzungen von 1: < 6 immer Gemische von Verbindungen vor. Bei der Umsetzung können in geringen Mengen oligomere Methylenmelaminäther auftreten.

Die Melaminderivate sind, wie gesagt, ausgezeichnete Schaumdämpfer, die in den verschiedensten Temperaturbereichen wirksam sind, und die, vor allem, wenn sie miteinander gemischt werden, über den gesamten in Frage kommenden Temperaturbereich sogar totale Schaumdämpfung bewirken können.

Einige Vertreter, z. B. der Stearylester des Hexamethylmelamins (ca. 91% Stearyl, bezogen auf Stickstoffvalenzen) haben darüber hinaus die Eigenschaft, in unteren und mittleren Temperaturen «anzuschäumen», was vielfach erwünscht ist, bei hohen Temperaturen dagegen schaubremmend zu wirken. Andere wieder, z. B. die Isooctylester, sind in den unteren Temperaturbereichen (bei ca. 60 °C und darunter) gute Schaumdämpfer. Gemische solcher Stoffe bewirken dann totale Schaumdämpfung.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Schaumdämpfer werden bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 20, besonders vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Tensidgehalt des Waschmittels, bzw. bevorzugt 0,1 bis 3, besonders vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, eingesetzt. Vor allem die Ester sind auch in minimalen Konzentrationen (< 0,5%) noch derart wirksam, dass sie auch bei Heisswäsche ein Übersäumen der Waschmaschinen noch verhindern. Daher werden die Ester besonders bevorzugt.

Besonders wirksam sind Produkte mit mehr als 80 C-Atomen in allen organischen Resten zusammen.

Die Wirksamkeit der Melaminderivate erstreckt sich auf eine breite Palette auch hartnäckig schäumender anionischer, nichtionischer und kationaktiver Tenside wie α -Olefin sulfonate, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate, α -Sulfosäureester, Fettalkoholsulfate, Alkyläthersulfate, oxäthylisierte Alkohole, oxalkylierte Alkylphenole, Polyalkylenglykoläther und quaternäre Ammoniumsalze.

Desgleichen wirken sie in Anwesenheit starker Komplexbildner, wie Natriumnitritotriacetat oder Polyacrylat.

Natürlich sind nicht alle Melaminderivate, vor allem einige Äther, gleich gute Schaumdämpfer, doch schafft die neue Stoffklasse nunmehr die Möglichkeit, für alle möglichen Spezialzwecke die richtige Schaumhöhe einzustellen, d. h. es können durch sinnvolle Kombinationen «massgeschneiderte» Schaumregulatoren hergestellt werden.

Ihre Anwendung erstreckt sich von Haushaltswaschprozessen über Spülprozesse, technische Reinigungsprozesse bis zu desinfizierenden Reinigungsprozessen.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellung

a) Herstellungsvorschrift für die Melaminäther

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Kontaktthermometer und Rückflusskühler wird der Hexamethylmelamin-hexamethyläther und der jeweilige Alkohol im angegebenen Molverhältnis mit katalytischen Mengen (0,4–0,6 Gew.-%) konzentrierter Salzsäure, phosphoriger Säure oder Oxalsäure unter Rühren 1 Stunde bei der angegebenen Temperatur kondensiert und der niedersiedende Alkohol im Vakuum abdestilliert.

Beispielsweise werden nach dieser Vorschrift folgende Verbindungen der Formel I hergestellt:

Beispiel				Molverhältnis Äther zu Alkohol	Reaktionszeit [Stunden]	Reaktionstemperatur [°C]
1	6R = 1,5	$C_9C_{11}H_{19}H_{23}-$	+ 4,5 CH_3-	1 : 1,5	1	160
2	6R = 3,0	$C_9C_{11}H_{19}H_{23}-$	+ 3,0 CH_3-	1 : 3	1	170
3	6R = 4,5	$C_9C_{11}H_{19}H_{23}-$	+ 1,5 CH_3-	1 : 4,5	1	190
4	6R = 1,5	$C_{13}C_{15}H_{27}H_{31}-$	+ 4,5 CH_3-	1 : 1,5	1	140
5	6R = 3,0	$C_{13}C_{15}H_{27}H_{31}-$	+ 3,0 CH_3-	1 : 3	1	140
6	6R = 4,5	$C_{13}C_{15}H_{27}H_{31}-$	+ 1,5 CH_3-	1 : 4,5	1	140
7	6R = 1,5	$C_{16}C_{18}H_{33}H_{37}-$	+ 4,5 CH_3-	1 : 1,5	1	170
8	6R = 3,0	$C_{16}C_{18}H_{33}H_{37}-$	+ 3,0 CH_3-	1 : 3	1	140
9	6R = 4,5	$C_{16}C_{18}H_{33}H_{37}-$	+ 1,5 CH_3-	1 : 4,5	1	140
10	6R = 5,5	$C_{12}C_{15}H_{25}H_{31}-$	+ 0,5 CH_3-	1 : 5,5	1	170

Für die Produkte gemäss Beispielen 4, 6 und 9 wurden Elementaranalysen ausgeführt:

Produkt	Summenformel	Zusammensetzung (%)		
4	$C_{55,5}H_{111}N_6O_6$ (958,3)	Ber. C 69,55	H 11,66	N 8,77
		Gef. C 70,30	H 11,50	N 10,30
6	$C_{71,5}H_{142,5}N_6O_6$ (1179,2)	Ber. C 72,57	H 12,17	N 7,13
		Gef. C 73,10	H 12,10	N 8,20
9	$C_{91,5}H_{183}N_6O_6$ (1463,1)	Ber. C 75,11	H 12,59	N 5,74
		Gef. C 74,6	H 12,6	N 6,3

b) Herstellungsvorschrift für die Melaminester

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Kontaktthermometer und Rückflusskühler wird der Hexamethylol-

melamin-hexamethyläther und die jeweilige Carbonsäure im angegebenen Molverhältnis mit 0,3–0,6 Gew.-% Salzsäure, phosphorige Säure oder Oxalsäure versetzt. Sodann wird der

niedersiedende Alkohol während der angegebenen Reaktionszeit bei der angegebenen Temperatur im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Nach vorstehender Vorschrift können folgende Verbindungen der Formel I erhalten werden:

Beispiel				Molverhältnis Hexamethylolmelamin zu Carbonsäure	Reaktionszeit [Stunden]	Reaktionstemperatur [°C]
11	6R = 1,5	i-C ₇ H ₁₅ CO-	+ 4,5 CH ₃ -	1 : 1,5	3	140
12	6R = 3,0	i-C ₇ H ₁₅ CO-	+ 3,0 CH ₃ -	1 : 3	2	130
13	6R = 4,5	i-C ₇ H ₁₅ CO-	+ 1,5 CH ₃ -	1 : 4,5	2	130
14	6R = 1,5	C ₁₁ H ₂₃ CO-	+ 4,5 CH ₃ -	1 : 1,5	2	120
15	6R = 3,0	C ₁₁ H ₂₃ CO-	+ 3,0 CH ₃ -	1 : 3	2	130
16	6R = 4,5	C ₁₁ H ₂₃ CO-	+ 1,5 CH ₃ -	1 : 4,5	5	190
17	6R = 1,5	C ₁₇ H ₃₅ CO-	+ 4,5 CH ₃ -	1 : 1,5	1	150
18	6R = 3,0	C ₁₇ H ₃₅ CO-	+ 3,0 CH ₃ -	1 : 3	2,5	150
19	6R = 4,5	C ₁₇ H ₃₅ CO-	+ 1,5 CH ₃ -	1 : 4,5	4	180
20	6R = 5,5	C ₁₇ H ₃₅ CO-	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	6	160
21	6R = 5,5	i-C ₇ H ₁₅ CO-	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	17	190
22	6R = 5,5	C ₁₃ H ₂₇ CO-	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	5	130
23	6R = 5,5	C ₂₁ H ₄₃ CO-	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	5	140
24	6R = 5,5	[(i-C ₇ H ₁₅ CO-) : (C ₁₇ H ₃₅ CO-) = 1 : 1 molar]	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	14	140
25	6R = 5,5	[(i-C ₇ H ₁₅ CO-) : (C ₁₇ H ₃₅ CO-) = 2 : 1 molar]	+ 0,5 CH ₃ -	1 : 5,5	10	140

Für die Produkte gemäss Beispielen 14, 20, 21 sowie 20 bis 24 wurden Elementaranalysen durchgeführt:

Produktbezeichnung	Summenformel	Zusammensetzung (%)		
21	C _{53,5} H ₉₆ N ₆ O _{11,5} (1007,1)	Ber. C 63,80	H 9,60	N 8,34
		Gef. C 63,10	H 9,60	N 9,20
14	C _{64,5} H ₁₂₀ N ₆ O _{10,5} (1147,4)	Ber. C 67,51	H 10,53	N 7,32
		Gef. C 67,10	H 10,70	N 8,20
22	C _{86,5} H ₁₆₂ N ₆ O _{11,5} (1469,9)	Ber. C 70,67	H 11,09	N 5,71
		Gef. C 69,50	H 11,30	N 6,00
23	C _{130,5} H ₂₅₀ N ₆ O _{11,5} (2086,9)	Ber. C 75,09	H 12,06	N 4,03
		Gef. C 74,80	H 12,30	N 4,50
20	C _{108,5} H ₂₀₆ N ₆ O _{11,5} (1778,4)	Ber. C 73,27	H 11,66	N 4,72
		Gef. C 72,4	H 11,80	N 5,30
24	C ₈₁ H ₁₅₁ N ₆ O _{11,5} (1392,8)	Ber. C 69,85	H 10,92	N 6,03
		Gef. C 70,8	H 11,4	N 5,20

B) Prüfung der Schaumdämpfer

Die Vorprüfung dieser Produkte erfolgte in einem «Dynamischen Schaumprüfgerät» wie in DBP 1 257 338 beschrieben, wobei folgende Prüfbedingungen eingehalten wurden:

Flottenmenge: 7 l

Wasserhärte: 16 d

Waschmittelkonzentration: 7 g/l

Waschmittelzusammensetzung

7% Aniontensid

5% Talgalkohol + 11 Äthylenoxid

3% Seife (Behenatfrei)

40% Pentanatriumtriphosphat

20% Na-perborat

10% Na-sulfat

2% Schaumdämpfer

Rest Wasser

Aniontensid

50 a) Alpha-olefinsulfonat

b) Alkylbenzolsulfonat

Das «Dynamische Schaumprüfgerät» simuliert den Waschvorgang in einer Trommelwaschmaschine, so dass es sich zu einer groben Vorauswahl geeigneter und nicht geeigneter Schaumdämpfer verwenden lässt.

55 Die Ergebnisse im «Dynamischen Schaumprüfgerät» (Tabelle 1) zeigen deutlich die schaumdämpfende Wirkung der Hexamethylolmelaminderivate gemäss Beispielen 1 bis 9.

Praxisnahe Aussagen sind jedoch nur dann möglich, wenn die Prüfung in einer Trommelwaschmaschine durchgeführt wird:

Hierfür wurden folgende Bedingungen gewählt:

Waschmaschine: Miele W 437

Waschprogramm: Kochwäsche (stark), ohne Vorwäsche

65 Beladung: 2 kg saubere Leinenhandtücher

Flottenmenge: 15 l

Flottenverhältnis: 1 : 7,5

Waschmittelkonzentration: 7 g/l

Waschmittelzusammensetzung

- 7% Aniontensid
- 5% Talgfettalkohol + 11 Äthylenoxid
- 3% Seife (behenatfrei), Kettenlängenbereich C_{12} – C_{18}
- 40% Komplexbildner
- 20% Na-perborat
- 10% Na-sulfat
- 1% Schauminhibitor
- Rest Wasser

Als Aniontenside wurden α -Olefinsulfonat (C_{14} bis C_{16}), Alkylbenzolsulfonat (C_{11} - bis C_{13} -Alkyl), sekundäres Alkylsulfonat (C_{13} bis C_{18}), α -Sulfofettsäureester (von der Palmkernfettsäure) und Fettalkoholsulfate (C_{16} bis C_{18}) gewählt.

Als Komplexbildner kommen Pentanatriumtriphosphat und 3:1-Mischungen aus den vorgenannten und Natriumnitritoltriacetat zum Einsatz.

Die Schaumeigenschaften werden durch Noten von 0 bis 6 wiedergegeben:

- 0 = Schaum unterhalb des Schauglases
- 1 bis 3 = Schaum im Schauglas
- 4 = Waschtrommel mit Schaum gefüllt
- 5 = Schaum am Einfüllstutzen
- 6 = Übersäumen.

In Tabelle 2 ist die schaumdämpfende Wirkung der Verbindung gemäss Beispiel 6 in Vollwaschmitteln auf Basis verschiedener Aniontenside in Abhängigkeit von Wasserhärte und Komplexbildnersystem wiedergegeben. Tabelle 2 zeigt, dass mit dem Hexamethylolmelaminderivat gemäss Beispiel 6 in fast allen geprüften Fällen Schaumsicherheit erzielt werden kann. Fettalkoholsulfathaltige Waschmittelformulierungen schäumen in einigen Fällen bei 95 °C über. Im Gegensatz zu Na-behenat ist deutlich die Härteunabhängigkeit der schaumdämpfenden Wirkung des Schauminhibitors nach Beispiel 6 zu sehen.

Die prinzipielle Eignung von Hexamethylolmelaminestern als Schaumdämpfer ist aus Tabelle 3 zu entnehmen. Die Versuchsbedingungen entsprachen den für Tabelle 1 angegebenen, geprüft wurden Verbindungen gemäss Beispielen 11 bis 20.

Aus Tabelle 3 ist vor allem die Eignung von Verbindung gemäss Beispiel 20 abzulesen, mit der insbesondere im kritischen oberen Temperaturbereich vollkommene Schaumlosigkeit erzielt wird.

Acylderivate des Hexamethylolmelamins im Kettenlängenbereich von C_7 bis C_{12} dämpfen den Schaum vor allem im unteren Temperaturbereich.

Die überragende Wirkung der Verbindung gemäss Beispiel 20 unter Praxisbedingungen ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Unabhängig von der Wasserhärte, dem Komplexbildner und dem Tensid wird im gesamten Temperaturbereich Schaumsicherheit erreicht. Im unteren Temperaturbereich ist ein nur geringes Schäumen festzustellen. Dieses «Anschäumen» kann in manchen Fällen durchaus erwünscht sein. Im oberen Temperaturbereich wird in allen Fällen Schaumlosigkeit erreicht.

Verfolgt man die schauminhibierende Wirkung des Produkts gemäss Beispiel 20 in Abhängigkeit von der Menge des eingesetzten Schaumdämpfers, so ist zu beobachten, dass selbst bei Konzentrationen von 0,05%, bezogen auf das eingesetzte Waschmittel, in den meisten Fällen ein Übersäumen der Waschmaschine verhindert werden kann. Tabelle 5 gibt Einzelheiten wieder.

Aus Tabelle 6 geht die Abhängigkeit der Schaumdämpfung von der Kettenlänge der verwendeten Fettsäure hervor. Verwendet man z. B. den 2-Äthylhexansäureester (Beispiel 21), kann die Schaumentwicklung im oberen Temperaturbereich nicht in allen Fällen unterdrückt werden. Das entspre-

chende Myristinsäurederivat lässt nur im unteren Temperaturbereich eine geringe Schaumentwicklung zu. Geht man auf das Behensäurederivat (Beispiel 23) über, so kommt es im mittleren Temperaturbereich zu starker Schaumentwicklung, während im oberen Temperaturbereich wieder Schaumfreiheit erzielt wird. Aus der Tatsache, dass die Derivate relativ kurzkettiger Fettsäuren im unteren Temperaturbereich den Schaum dämpfen und langkettige im oberen Temperaturbereich ihre volle Wirksamkeit entfalten, konnte der Schluss abgeleitet werden, dass durch Kombination verschiedener Fettsäuren jedes gewünschte Schaumbild eingestellt werden kann. Die Versuche mit den Schaumdämpfern gemäss Beispielen 24 und 25 in Tabelle 6 bestätigen diese Vermutung. Durch Kombination von Fettsäuren der Kettenlänge C_8 und C_{18} im Molverhältnis 1:1 wird über den ganzen Temperaturbereich Schaumfreiheit erzielt. Setzt man die gleichen Fettsäuren im Verhältnis 2:1 ein, ist der untere Temperaturbereich schaumfrei und im oberen ist nur ein relativ mässiges Schäumen zu beobachten.

Tabelle 7 verdeutlicht die Wirkung von Methylolmelaminestern an Waschmitteln auf Basis nichtionischer Tenside. Die Prüfbedingungen für Tabelle 7 waren wie folgt:

- Waschmaschine: Miele 421 S
- Waschprogramm: Kochwäsche (stark), ohne Vorwäsche
- Wasserhärte: 5 °d
- Beladung: 2 kg saubere Leinenhandtücher
- Flottenmenge: 15 l
- Flottenverhältnis: 1:7,5
- Waschmittelkonzentration: 5 g/l

Waschmittelzusammensetzung

- 8% C_{13} – C_{15} -Fettalkohol + 10 Äthylenoxid
- 40% Pentanatriumtriphosphat
- 10% Na-metasilikat $\times 5 H_2O$
- 20% Na-perborat
- 10% Na-carbonat
- 12% Na-sulfat

Geschirrspülmittel

Auch in Geschirreinigerformulierungen für die maschinelle Geschirrspülen entfalten die erfindungsgemässen Schaumdämpfer ihre Wirksamkeit. In Tabelle 8 sind Untersuchungsergebnisse mit den Produkten gemäss Beispielen 6 und 20 angegeben. Die Prüfungen wurden in einer Geschirrspülmaschine unter Eiweissbelastung durchgeführt.

Prüfbedingungen

- Geschirrspülmaschine: Miele G 50
- Eiweissbelastung: 10 ml frisches Hühnerei
- Reinigungsmenge: 20 g

Reinigerzusammensetzung

- 19 g Gerüstsubstanz (bestehend aus 50% Na-metasilikat $\times 5 H_2O$; 45% Pentanatriumtriphosphat; 5% Na-carbonat)
- 1 g Tensid (enthaltend 2% Schaumdämpfer, entspricht 0,1% im Gesamtreinigungsmittel)

Tensid

- a) C_9 – C_{11} -Oxoalkohol + 7 Äthylenoxid
- b) Blockpolymerisat aus 60% Propylenoxid und 40% Äthylenoxid; Molekulargewicht 3000
- c) Blockpolymerisat aus 80% Propylenoxid und 20% Äthylenoxid; Molekulargewicht 2500
- d) C_{13} – C_{15} -Oxoalkohol + 12 Äthylenoxid

Die Quantifizierung der Schaumentwicklung in der Geschirrspülmaschine geschieht durch Messen der Umdrehungszahl des Sprüharmes. Niedrige Umdrehungszahlen bedeuten viel Schaum, hohe Umdrehungszahlen entsprechen

wenig Schaum. Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen, dass der Schaum relativ stark schäumender nichtionischer Tenside als auch bereits als schaumarm geltender nichtionischer Tenside wirksam erniedrigt werden kann.

Kationische Formulierungen

In desinfizierend wirkenden Reinigern werden Kationtenside wie z. B. Di-methyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid eingesetzt, deren hohe Schaumentwicklung vor allem unter hoher mechanischer Belastung, unerwünscht ist. Setzt man in solche Reinigerformulierungen die erfindungsgemässen Hexamethylol-melaminderivate ein, so kann je nach Art des verwendeten Schaumdämpfers eine Reduzierung des Schaums erreicht werden. In Tabelle 9 ist der Einfluss dieser

Schaumdämpfer auf wässrige Lösungen von Di-methyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid wiedergegeben. Die Prüfung erfolgte nach DIN 53902, wobei in einem Standzylinder durch Schlagen mit einer Lochscheibe die Tensidlösung zerschäumt wurde.

Versuchsbedingungen

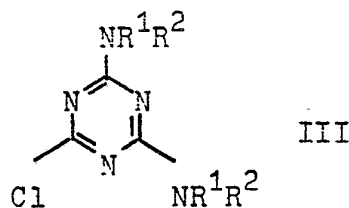
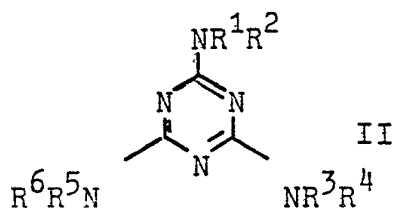
Tensidkonzentration: 2,5 g/l

Wasserhärte: 0°d

10 Schaumdämpferkonzentration: 1 g/l

In der Tabelle 10 sind Ergebnisse dargestellt, die mit Produkten gemäss DE-AS 1 257 338 und DE-PS 1 617 127 erhalten wurden.

Diese Produkte gehorchen den Formeln II und III



Geprüft wurden für Formel II:

Vergleichs- beispiel	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	R⁶
a	H	C₁₈H₃₇	H	C₁₈H₃₇	H	C₁₈H₃₇
b		durchweg C₁₆- bis C₂₀-Alkyl				
c		durchweg C₁₆- bis C₁₈-Alkyl				
d		durchweg Kokosfettalkyl				

für Formel III:

e	R¹ bis R⁴
f	Kokosfettalkyl
g	C₁₈H₃₇
	Talgfettalkyl

Verglichen wurde mit dem Produkt gemäss Beispiel 20.

35 Hierbei zeigt sich die Überlegenheit des erfindungsgemässen Produkts vor allem bei niedrigen Konzentrationen.

Tabelle 1

Schaumentwicklung im «Dynamischen Schaumprüfgerät» Schaumdämpfer gemäss Beispielen 1 bis 9

Schaumdämpfer Tensid	Schaumhöhe mm											
	1 AOS	2 AOS	3 AOS	4 AOS	5 AOS	6 AOS	7 AOS	8 AOS	9 AOS	+AOS	6 ABS	- ABS
25°C	0	0	0	0	0	0	20	20	20	50	0	60
30°C	0	0	0	0	0	0	30	0	10	60	0	50
35°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70	0	0
40°C	0	0	0	0	0	0	0	0	20	70	0	0
45°C	0	0	10	40	0	0	20	0	20	80	0	0
50°C	0	0	20	40	0	0	20	0	0	90	0	0
55°C	20	0	30	40	0	20	30	0	0	100	0	40
60°C	20	20	30	40	20	30	20	0	0	100	0	40
65°C	20	20	30	40	20	30	20	0	0	80	0	40
70°C	20	30	30	40	20	30	20	0	0	70	0	40
75°C	30	30	30	40	20	30	30	0	20	50	0	40
80°C	30	35	30	40	30	30	30	0	40	50	20	40
85°C	30	35	30	40	30	30	40	10	50	70	20	45
90°C	30	35	30	50	30	40	180	20	70	130	30	70
95°C	50	35	30	90	30	40	260	140	120	260	30	170

AOS = Alpha-Olefinsulfonat

ABS = Alkylbenzolsulfonat

+ = Blindversuch

Tabelle 2
Schaumentwicklung in der Trommelwaschmaschine Schaumdämpfer gemäss Beispiel 6

Wasserhärte Komplexbildner	5°d STP				16°d STP				5°d STP/NTA (3 : 1)				16 d STP/NTA (3 : 1)			
Tensid	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE
25°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0
50°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
55°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	1,5	0	0	0	0,5	0
60°C	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0,5	1	0
65°C	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	1	3	0	0	0,5	1	0
70°C	0	1	1,5	0	0	0,5	0,5	0	0	1,5	3,5	0	0	1	1,5	0
75°C	0,5	1,5	2	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	1,5	4	0,5	0,5	1	1,5	0
80°C	0,5	1,5	2	1	0,5	1	1	0	0,5	2	5	1	0,5	1,5	1,5	0,5
85°C	0,5	1,5	2,5	1	0,5	1	1	0,5	1,5	2	5	1,5	0,5	1,5	2	0,5
90°C	1	1,5	2,5	1	0,5	1	1,5	0,5	1,5	2	5	2	1	1,5	2	1
95°C	1,5	2	2,5	1	1	1	1,5	0,5	2	2,5	5	2,5	1	1,5	2	1,5

STP = Pentanatriumtriphosphat
 NTA = Nitrilotriessigsäure, tri-Na-Salz
 AOS = Alpha-Olefin sulfonat
 ABS = Alkylbenzolsulfonat
 SAS = Sekundäres Alkylsulfonat
 FSE = Alpha-Sulfosäureester

Tabelle 3
Schaumentwicklung im «Dynamischen Schaumprüfgerät»
Schaumdämpfer gemäss Beispiel 11 bis 20

Schaumdämpfer Tensid	Schaumhöhe mm										Blindwert
	11 AOS	12 AOS	13 AOS	14 AOS	15 AOS	16 AOS	17 AOS	18 AOS	19 AOS	20 AOS	
25 °C	0	0	0	0	0	0	20	20	50	10	50
30 °C	0	0	0	0	0	0	30	30	50	30	60
35 °C	0	0	0	0	0	0	45	0	50	50	70
40 °C	0	0	0	0	0	0	40	0	50	50	70
45 °C	0	0	0	0	0	0	20	0	40	40	80
50 °C	0	0	0	10	0	0	0	30	35	40	90
55 °C	0	20	0	30	0	0	0	20	20	40	100
60 °C	20	20	20	30	0	0	0	0	0	20	100
65 °C	30	30	0	30	0	0	0	0	0	20	80
70 °C	40	35	30	30	0	0	20	0	0	0	70
75 °C	40	40	30	50	0	10	35	0	0	0	50
80 °C	30	20	40	50	20	20	40	0	0	0	50
85 °C	30	30	35	80	20	30	35	20	0	0	70
90 °C	20	30	20	170	40	40	30	20	0	0	130
95 °C	40	30	40	260	180	180	30	20	20	0	260

AOS = Alpha-Olefin sulfonat

Tabelle 4
Schaumentwicklung in der Trommelwaschmaschine – Schaumdämpfer gemäss Beispiel 20

Wasserhärte Komplexbildner Tensid	5°d				16°d				5°d				16°d				STP/NTA (3:1)				STP/NTA (3:1)			
	STP		FAS		STP		FAS		STP		FAS		STP		FAS		STP		FAS		STP		FAS	
	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE	AOS	ABS	SAS	FSE
25°C	0	0	0	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30°C	0	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0	0	1	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35°C	0,5	1	0,5	0	0,5	0,5	1	0	0	0	1	0	0	1	0,5	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0
40°C	1	1	0,5	0	0,5	0,5	1	0	0	0	1	0	0	1	0,5	0	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0
45°C	1	1	1	0	1	0	1	0	0,5	0,5	1	0	0	1	1	0	0,5	1	0	0	0	0,5	1	0
50°C	1,5	1,5	1	0	1	0	0,5	0	0,5	0,5	1	0	0,5	1,5	2	0	0,5	0,5	0,5	1	0	0	0,5	1
55°C	0,5	1,5	1,5	0	1,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	1	2,5	0	1,5	0,5	0	1	0	0	0,5	0
60°C	0	0	2	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0,5	0	0	0	2,5	0	2	0,5	0	0	0	0	0,5	0
65°C	0	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
70°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
75°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
80°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
85°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
90°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
95°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

STP = Pentanatriumtriphosphat, NTA = Nitrilotriessigsäure, tri-Na-Salz, AOS = Alpha-Olefin sulfonat, ABS = Alkylbenzolsulfonat, SAS = Sekundäres Alkylsulfonat, FSE = Alpha-Sulfonfettester, FAS = Fettsäureester, AAS = Alkyläthersulfat

Tabelle 5
Schaumentwicklung in der Trommelwaschmaschine
Schaumdämpfer gemäss Beispiel 20, Konzentrationsreihe

Wasserhärte Komplex- bildner Tensid Konzentra- tion am Schaum- dämpfer	5°d STP			5°d STP/NTA (3:1)			5°d STP			5°d STP/NTA (3:1)			5°d STP			5°d STP/NTA (3:1)		
	AOS			AOS			SAS			SAS			FAS			FAS		
	0,2%	0,1%	0,05%	0,2%	0,1%	0,05%	0,2%	0,1%	0,05%	0,2%	0,1%	0,05%	0,2%	0,1%	0,05%	0,2%	0,1%	0,05%
0,25°C	0,5	1,5	0	0	0	0	1,5	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0
30°C	0,5	1,5	0	0	0,5	0	1,5	0,5	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0,5
35°C	1	2	0	0	0,5	0,5	2	1	2	0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0,5
40°C	1,5	2	0,5	0,5	1,5	1	2	1,5	2,5	1	0	0	0	0,5	0	0	1	1
45°C	2	2	1,5	1,5	2	1,5	2,5	2	3,5	1,5	0,5	1	0,5	1,5	0	0,5	1	1,5
50°C	2	2,5	3	2	3	2	3	2,5	4	2,5	1	2	1	1,5	0,5	0,5	2	2
55°C	1,5	2	4	2,5	4	5	3,5	2,5	4	4	2,5	3,5	1,5	1,5	1	1	3,5	2,5
60°C	1,5	1	4	3	4	6	4	3	4	5	4	5	1,5	2	1,5	1	4,5	3
65°C	0,5	0	4	2	3,5	6	4	3,5	4	4	5	5	1	2	1,5	1,5	5	4,5
70°C	0,5	0	5	1	2	3,5	2,5	3,5	4	2	4	5	1	2,5	2,5	1,5	5	5
75°C	0	0	5	1	1,5	2,5	1	2,5	2,5	1	2	3	1	2,5	3,5	1,5	5	6
80°C	0	0	3,5	1	1	2	0,5	1,5	2	1	1	2	0,5	2,5	4	1,5	5	6
85°C	0	0	2,5	0,5	1,5	2	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5	0,5	2	4,5	1	5	6
90°C	0	0	2	1	1,5	2	1	1,5	2	0,5	1	1,5	1	1,5	5	1	5	6
95°C	0	0,5	3,5	1	2	2,5	1	1,5	2	1	1,5	1,5	1,5	1,5	5	1	5	6

Tabelle 7
Schaumentwicklung in der Trommelwaschmaschine
Waschmittel auf Basis nichtionischer Tenside

Schaumdämpfer Konzentration	Bsp. 21 1%	22 1%	20 1%	20 0,5%	20 0,2%	17 1%	24 1%	25 1%	Blindwert –
25°C	0	1,5	1	1,5	1,5	1	1	1,5	1,5
30°C	0	2	1,5	2	2	1	1	1	2
35°C	0	2	2,0	2,5	2,5	1,5	0,5	0,5	2,5
40°C	0,5	2	2,0	2,5	3	2	0	0	2,5
45°C	0,5	1,5	2,0	3	3,5	2	0	0	2,5
50°C	0,5	0,5	2,0	3,5	3,5	2	0	0	3
55°C	0,5	0	1,0	3	4	2	0	0	3
60°C	1	0	0	2,5	4	2	0	1	3,5
65°C	1	0	0	1	3,5	2	0	1	4
70°C	1	0	0	0,5	2,5	2	0	1,5	4
75°C	1	0	0	0,5	1,5	2	0,5	1,5	5
80°C	1,5	0,5	0	0,5	1,5	2	1	2	6
85°C	1,5	1	0	0,5	1,5	2	1,5	2	6
90°C	1,5	1,5	0	1	1,5	2	1,5	2	6
95°C	1,5	1,5	0	1	1,5	2	1,5	2	6

Tabelle 8
Schaumentwicklung in der Geschirrspülmaschine

Schaumdämpfer	Umdrehungszahlen U./min Tensid			
	A	B	C	D
–	39	42	53	31
6	60	56	61	43
20	74	58	73	56

A = C₉C₁₁-Oxoalkohol + 7 Äthylenoxid
B = Blockpolymerisat aus
60% Propylenoxid und
40% Äthylenoxid, Molekulargewicht 3000

25 C = Blockpolymerisat aus
80% Propylenoxid und
20% Äthylenoxid, Molekulargewicht 2500
D = C₁₃C₁₅-Oxoalkohol + 12 Äthylenoxid

Tabelle 9
Schaumentwicklung von Kationtensiden

Schaumdämpfer	Schaumhöhe, mm 25°C
–	1020
10	900
17	290
35	570

Tabelle 10
Schaumentwicklung in der Trommelwaschmaschine – Produkte nach DE-AS 1 257 338 und DBP 1 617 127

Beispiel Produkt	Konz.	a 1%	a 0,5%	a 0,2%	a 0,1%	a 0,05%	b 1%	c 1%	d 2%	20 0,1%	20 0,05%	e 2%	f 1%	g 2%
Wasserhärte	16°d	16°d	16°d	5°d	5°d	16°d	16°d	16°d	16°d	5°d	5°d	16°d	16°d	16°d
Komplexbildner	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP	STP
25°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0
30°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0
35°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
40°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0,5	0	0	0
45°C	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	2	1,5	0	0	0
50°C	0	0	0	1	1	0	0	0	0	2,5	3	0	0	0
55°C	0	0	0	1,5	1,5	0	0	0	0	2	4	0	0	0
60°C	0	0	0,5	2	2	0	0	0	0	1	4	0	0	0
65°C	0	0	0,5	4	3	0	0	0	0	0	4	0	0	0,5
70°C	0	0	0,5	5	4,5	0	0	0	0	0	5	0,5	0	0,5
75°C	0	0	0,5	5	5	0	0	0	0	0	5	0,5	0	1,0
80°C	0	0	0,5	3	5	0,5	1	0,5	0	3,5	1	1	1	1
85°C	0	0,5	1	3	5	0,5	2	1	0	2,5	1,5	2	1,5	1,5
90°C	0	0,5	2	3	5	1	2,5	2	0	2	1,5	2,5	1,5	1,5
95°C	0,5	1,0	2,5	4	5	2	3	2,5	0,5	3,5	1,5	3,5	2	2

Tensid in allen Fällen: AOS = Alpha-Olefin sulfonat, STP = Pentanatriumtriphosphat