



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 19/04, C08G 63/664, C11D 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07741 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 1995 (23.03.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02965 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1994 (06.09.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 31 229.2 15. September 1993 (15.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE). EICKEN, Ulrich [DE/DE]; Gillesshütte 39c, D-41352 Ko- rschenbroich (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). WOLLENWEBER, Horst-W. [DE/DE]; Nördlinger Strasse 9, D-40597 Düsseldorf (DE). GRESS, Wolfgang [DE/DE]; Westfalen- weg 245, D-42111 Wuppertal (DE). DE HAUT, Christian [FR/FR]; 53, boulevard de Seine, F-77310 Boissise-le-Roi (FR). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). SLADEK, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hinter Sollbrüggen 2, D-47800 Krefeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: BLOCK POLYMERS CONTAINING ESTER GROUPS AS ANTI-FOAMING AGENTS FOR AQUEOUS SYSTEMS		
(54) Bezeichnung: ESTERGRUPPENHALTIGE BLOCKPOLYMERE ALS ENTSCÄUMER FÜR WÄSSRIGE SYSTEME		
(57) Abstract A foaming regulator, which can universally be used in aqueous systems with a foaming tendency, has a good spontaneous effect in small quantities and maintains its effect for a long time, can be tailored in such a way that it is effective even at low temperatures and nevertheless develops its effect over a wide temperature range, can be produced in the form of a pourable foam regulating agent and, when added to ready-made washing and cleaning agents, is active over a wide temperature range, facilitates even coverage in the dye and paint industry and makes possible uniform colouring in paper coating without adversely affecting the surface, is a block polyester consisting of hydrophobic segments A and hydrophilic segments B, in which segment A is the acid radical of a mixture of 50 to 100 wt % of unsaturated epoxidised, open-ringed with alcohol carboxylic acids and/or carboxylic acid esters and up to 50 wt % of saturated aliphatic carboxylic acids and/or carboxylic acid esters, in relation to the mixture, and segment B is a polyethylene glycol radical. Such a polymer may be used as such or in the form of a granular, pourable foam regulator containing 0.5 to 30 wt % of the block polyester adsorbed onto 70 to 99.5 wt % of a granular, phosphate-free and water soluble or water dispersible vehicle.		
(57) Zusammenfassung Ein universell in zum Schäumen neigenden wäßrigen Systemen einsetzbarer Schaumregulator, der in geringen Mengen eine gute Spontanwirkung zeigt und diese Wirkung lange behält, so maßgeschneidert werden kann, daß er schon bei niedrigen Temperaturen wirksam ist und dennoch über einem weiten Temperaturbereich seine Wirkung entfaltet, sich in Form eines rieselfähigen Schaumregulierungsmittels konfektionieren läßt und auch in fertig konfektionierten Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich wirksam ist, beim Einsatz in der Farben- und Lackindustrie einen homogenen Lack- oder Farbanstrich ermöglicht und beim Papiercoating einen gleichmäßigen Farbstrich ohne Oberflächenstörung möglich macht, ist ein Blockpolyester, bestehend aus hydrophoben Segmenten A und hydrophilen Segmenten B, wobei Segment A der Säurerest einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% mit Alkoholen ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern und bis zu 50 Gew.-% gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern, bezogen auf die Mischung, und Segment B ein Polyethylenglykolrest ist. Derartiges Polymer kann als solches oder in Form eines körnigen, rieselfähigen Schaumregulierungsmittels, das 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% des Blockpolyesters adsorbiert an 70 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines körnigen, phosphatfreien und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Trägermaterials enthält, verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Estergruppenhaltige Blockpolymere als Entschäumer für wäßrige Systeme"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Blockpolymeren, welche Ethylen-glykolether-Einheiten verestert mit ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren enthalten, als Schaumregulatoren in wäßrigen, ohne diesen Zusatz zum Schäumen neigenden Systemen, schütt- und rieselfähige, partikelförmige Schauminhibierungsmittel, die derartigen Schaumregulator an wasserlösliches oder wasserdispersierbares Trägermaterial adsorbiert enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung derartiger Schaumregulatoren als auch derartiger partikelförmiger Schauminhibierungsmittel.

Blockpolyester im Sinne der Erfindung sind Polymere, die aus hydrophoben und hydrophilen Segmenten aufgebaut sind, die miteinander durch eine Ester-Verbindung verknüpft sind. Hydrophile/hydrophobe Blockpolyester sind beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 24 30 342 und der europäischen Patentschrift EP 424 bekannt. Die dort beschriebenen Ester enthalten als hydrophobes Segment Polyester, die durch intermolekulare Veresterung von Monohydroxycarbonsäuren wie 12-Hydroxystearin- und/oder Ricinolsäure hergestellt werden. Die Polyester werden anschließend mit hydrophilen Polyetheralkoholen wie Polyethylenglykol oder Anlagerungsaddukte von C₂-C₄-Alkylenoxiden an mehrwertigen Alkohole zu den hydrophoben/hydrophilen Blockpolyestern verestert. Gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 24 30 342 sind solche Blockpolyester als Textilschmiermittel geeignet. Nicht erwähnt ist der Einsatz dieser oder strukturell ähnlicher Verbindungen als Schaumregulatoren.

Terephthalsäure-Polyethylenglykolester und deren Verwendung als Schmutzlösekomponente in Waschmitteln sind aus der europäischen Patentschrift EP 185 427 bekannt. In der europäischen Patentanmeldung EP 429 307 werden wasserlösliche Blockcopolymere beschrieben, die aus Carbonsäure- und Polyalkylenoxid-Monomeren aufgebaut sind und biologisch zumindest anteilsweise abgebaut werden können. Derartige Blockcopolymere werden dort als Waschmittelbuilder oder Inkrustationsinhibitoren verwendet. Polyester aus zwei-

...

- 2 -

oder mehrbasigen Carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen sowie nicht-ionischen Tensiden sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 442 1091 bekannt. Diese Verbindungen werden dort als vergrauungsinhibierende und schmutzablösungsfördernde Zusätze in Waschmitteln eingesetzt.

Saure Polyglykolester von Dicarbonsäuren und ihre Herstellung sind in der US-amerikanischen Patentschrift US 2 950 310 beschrieben. Diese Substanzen besitzen emulsionsbrechende Eigenschaften bei Wasser-in-Öl-Emulsionen und können im Rahmen der Erdölraffination eingesetzt werden.

Aus der internationalen Anmeldung WO 92/11074 sind Entschäumer auf Basis von Carbonsäurederivaten, beispielsweise Ester und Amide von Zitronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure und Ethylendiamintetraessigsäure bekannt. Diese Entschäumer können direkt oder emulgiert in Wasser bei der Papierherstellung als auch bei der Papierbeschichtung eingesetzt werden.

Die schauminhibierende Wirkung von Kohlensäureestern bestimmter veretherter Alkohole ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11073 bekannt. Dort werden derartige Substanzen als Entschäumer in der Nahrungsmittelindustrie sowie bei Fermentationsprozessen eingesetzt. Aus der deutschen Auslegeschrift 12 42 569 ist die Verwendung von Alkyl- oder Alkoxyalkylcarbonaten mit 4 bis 22 C-Atomen pro Alkyl- beziehungsweise Alkoxyalkylrest als schaumdämpfende Mittel bekannt. Dort sind jedoch Verbindungen aus verzweigtkettigen Alkoholen untersucht worden, die eine in neuerer Zeit als verbesserungsbedürftig empfundene biologische Abbaubarkeit aufweisen.

Bei der industriellen Herstellung oder Verarbeitung von Nahrungsmitteln kommt der Bekämpfung und Verhütung von auftretendem Schaum beträchtliche Bedeutung zu. So können beispielsweise bei der industriellen Verarbeitung zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie sie im großen Maßstab bei der Gewinnung von Zucker aus Rüben erfolgt, besondere Schwierigkeiten durch übermäßige Schaumentwicklung in der Saftgewinnung, -reinigung und in den Verdampfern auftreten. Die in der Zuckerindustrie einzusetzenden Schaumbekämpfungsmittel müssen selbstverständlich physiologisch unbedenklich sein. Dasselbe

...

- 3 -

gilt für Schaumbekämpfungsmittel, die bei der Herstellung von Kartoffelfertigprodukten wie Kartoffelchips oder Pommes Frites oder aber auch bei der Erzeugung von Backhefe unter Verwendung von Melasse eingesetzt werden. Zusätzlich müssen die Schaumbekämpfungsmittel in der kartoffelverarbeitenden Industrie dazu in der Lage sein, den schwer zu bekämpfenden Stärkeschaum zu regulieren. Insgesamt erwartet der Praktiker zudem stets Schaumbekämpfungsmittel, die in kleinen Anwendungsmengen hohe Spontan- und Langzeitwirkung haben.

Für die Entschäumung in der Zucker- und Hefeindustrie sind seit langem Fette und Öle wie Rüb-, Erdnuß-, Olivenöle sowie Wollfett in Gebrauch. Auch synthetische Ester wie Fettsäuremonoglyceride, Fettsäurepolyglykolester und synthetische Alkohole wie Polyalkylenglykole und Alkylenoxidaddukte an Fettalkohole sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden. Obgleich mit diesen Verbindungen eine gewisse Schaumunterdrückung erreicht werden kann, ist jedoch häufig die notwendige Einsatzmenge zu hoch beziehungsweise die Wirksamkeit nur bei bestimmten Temperaturen gegeben.

Bei Lacken und Farben kann durch Homogenisieren der Lack- beziehungsweise Farbbestandteile Luft eingerührt werden. Dies ist besonders nachteilig, da entweder sehr lange vom Anwender gewartet werden muß, bis diese Luftbläschen zerplatzt sind, bevor er mit dem Lack- beziehungsweise Farbaufstrich beginnen kann oder der Lack- beziehungsweise Farbaufstrich zeigt Bläschen. Derartige Aufstriche mit Oberflächenstörungen sind nicht nur optisch unschön, sondern auch weniger haltbar, da getrocknete Bläschen zu leichtem Abblättern der Filme führen. Um sowohl für den Homogenisiervorgang als auch für den Auftrag die störenden Luftbläschen zu vermeiden, werden am effektivsten Schaumbekämpfungsmittel auf Basis von Silikonen zugesetzt. Obgleich mit diesen Schaumbekämpfungsmitteln die Luftblasen hervorragend zerstört werden können, haben diese den großen Nachteil, daß der Farb- beziehungsweise Lackaufstrich auf verschiedensten zu bestreichenden Untergründen, beispielsweise Glas, ungleich ist. Vermutlich bewirken die stark hydrophoben Silikone keine gute gleichmäßige Benetzung des zu beschichtenden Untergrunds.

...

- 4 -

Auch in der Papierfabrikation können aufgrund hohen Luftgehaltes im Wasserkreislauf bei Papiermaschinen Schäume gebildet werden, die zu Störungen führen. So können Schaumflecken auf dem Papier auftreten, wenn Schaum mit flotiertem Schmutz bei der Blattbildung auf die Papierbahn gelangt. Da bei der Papierherstellung auch immer höhere Arbeitsgeschwindigkeiten der Maschinen angewendet werden, steigt die Gefahr der Untermischung von Luft in die Fasersuspension. Die untergemischte Luft stört in Form von Luftblasen den Entwässerungsvorgang des Papierstoffes auf der Papiermaschine und führt zu einer porösen Struktur des Papierblattes. Diese Nachteile werden durch die neuen Papiermaschinen verstärkt, da nun die Wasserkreisläufe immer häufiger geschlossen sind. Durch die geschlossenen Systeme reichern sich schaubildende und schaumstabilisierende Stoffe an. Außerdem kann sich die Temperatur des im Kreise geführten Wassers der Papiermaschine im Laufe der Produktion ändern. Daher werden auch bei der Papierherstellung Entschäumer benötigt, die in weiten Temperaturbereichen in geringen Mengen lang wirksam sind.

Ebenso ist in wäßrigen Reinigungsflotten, wie sie bei der üblichen Waschbehandlung in Waschmaschinen, beispielsweise im gewerblichen Bereich, aber insbesondere in Haushaltstrommelwaschmaschinen, auftreten, die Regulierung der Schaumentwicklung unerlässlich, da sowohl zu starkes Schäumen als auch das völlige Fehlen von Schaum dem gewünschten Wascherfolg nicht zuträglich ist. Es fehlt daher auch nicht an Vorschlägen zur Lösung des Problems der übermäßigen Schaumentwicklung von Waschmitteln. Bisher sind die Silikon-Entschäumungsmittel, die aus in der Regel flüssigen Polysiloxanen mit Alkyl- oder Arylsubstituenten und feinteiliger Kieselsäure bestehen, bezogen auf die benötigte Einsatzmenge, als wirksamste Schaumregulatoren bekannt geworden. Polysiloxane sind jedoch bei bekannt guter Entschäumerwirkung vergleichsweise aufwendig in der Herstellung und besitzen den Nachteil, daß sie insbesondere in neuerer Zeit oft als in ihrer biologischen Abbaubarkeit nicht völlig befriedigend empfunden werden. Auch silikonfreie Schaumregulierungsmittel für Waschmittelflotten sind bekannt. So wird zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 87 233 ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden Waschmittels beschrieben, bei dem Gemische aus einer öligen beziehungsweise wachsartigen Substanz und Bisamiden auf ein Trägerpulver, insbesondere ein sprühgetrocknetes tensid-

...

- 5 -

haltiges Waschmittel aufgetragen werden. Die ölige beziehungsweise wachsartige Substanz kann zum Beispiel aus Vaseline mit einem Schmelzpunkt von 20 °C bis 120 °C bestehen. Bei dieser Art der Konfektionierung, nämlich dem Aufsprühen des Mittels auf das sprühgetrocknete, tensidhaltige Waschmittel besteht die Gefahr, daß sich das Herstellungsverfahren nachteilig auf die Lagerbeständigkeit der Schaumregulierungskomponente auswirkt mit dem Ergebnis, daß deren Aktivität mit zunehmender Lagerzeit abnimmt. Um ihre Wirkung zu steigern und gleichzeitig die erforderliche Anwendungskonzentration herabzusetzen, werden diesen Entschäumern häufig weitere Schauminhibitoren zugesetzt, insbesondere die bekannten Polysiloxane oder Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische. Weitere schaumregulierte Waschmittel sind aus den europäischen Patentschriften EP 75 433 und EP 94 250 bekannt. Dort beschriebene Schaumregulierungsmittel enthalten jedoch ebenfalls Silikone und kommen aus den genannten Gründen nicht in Betracht. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 28 57 155 sind Waschmittel mit einem Schaumregulierungsmittel bekannt, das hydrophobes Siliziumdioxid und ein Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäureestern, enthält. Durch den hohen Gehalt an bei Raumtemperatur flüssigem Kohlenwasserstoff von 22,5 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-% besteht bei derartigen Schaumregulierungsmitteln die Gefahr des Verklumpens. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 00 008 sind Schaumregulierungsmittel, enthaltend Paraffinwachs-gemische und hydrophobierte Kieselsäure, gegebenenfalls in Kombination mit verzweigt-kettigen Alkoholen, bekannt. Pulverförmige Entschäumer, die ein flüssiges Gemisch aus höhermolekularen, verzweigt-kettigen Alkoholen mit hydrophobierter Kieselsäure in Kombination mit einem wasserunlöslichen Wachs an einem wasserlöslichen, pulverförmigen Träger enthalten, sind aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 15 644 bekannt. In der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 wurden Schaumregulierungsmittel beschrieben, welche ein relativ aufwendiges Gemisch aus Paraffinwachs und mikrokristallinem Paraffinwachs enthalten.

Alle derartigen Mittel weisen bei der in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnenden maschinellen Wäsche im Niedrigtemperaturbereich in manchen Fällen eine als unzureichend empfundene Entschäumerleistung auf und lassen sich nicht immer befriedigend lagerstabil in Wasch- oder Reinigungsmittel

...

- 6 -

einarbeiten. Zudem ist bei den genannten Verbindungen nicht immer eine vollauf zufriedenstellende biologische Abbaubarkeit gewährleistet.

Die Aufgabe bestand demnach in der Bereitstellung eines möglichst universell in zum Schäumen neigenden wäßrigen Systemen einsetzbaren Schaumregulators, der in geringen Mengen eine gute Spontanwirkung zeigt und diese Wirkung möglichst lange behält. Zudem sollte er so maßgeschneidert werden können, daß er schon bei niedrigen Temperaturen wirksam ist und dennoch über einen weiten Temperaturbereich seine Wirkung entfaltet. Überdies sollte er sich in Form eines rieselfähigen Schaumregulierungsmittels konfektionieren lassen und auch in fertig konfektionierten Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich wirksam sein, das heißt im Fall von Waschmitteln im Kaltwaschbereich, bei mittleren Waschttemperaturen und auch im Kochwaschbereich eine störende Schaumentwicklung unterdrücken. Weiterhin soll sowohl der Schaumregulator als auch das diesen enthaltende Schaumregulierungsmittel im Gemisch mit sonstigen üblichen Bestandteilen der zu entschäumenden wäßrigen Systeme lager- und wirkungsstabil bleiben und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausüben. Zum Einsatz in der Farben- und Lackindustrie sollten die Schaumregulatoren nicht nur eine gute Entschäumerwirkung haben, sondern auch einen homogenen Lack- oder Farbanstrich ermöglichen. Dies gilt insbesondere auch für das Papiercoating, für das ein homogener gleichmäßiger Farbstrich möglichst ohne Oberflächenstörung notwendig ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch bestimmte Blockpolymere aus hydrophilen Polyethylenglykoletherblöcken, die mit hydrophoberen Blöcken, welche aus ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren gebildet werden, über Esterbindungen verknüpft sind, gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Blockpolyestern bestehend aus hydrophoben Segmenten A und hydrophilen Segmenten B, wobei im Segment A der Säurerest einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% mit Alkoholen ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern und 0 bis 50 Gew.-% gesättigten, aliphatischen Carbon-

...

- 7 -

säuren und/oder Carbonsäureesten, bezogen auf die Mischung, und Segment B ein Polyethylenglykolrest ist, als Schaumregulatoren für wäßrige, zum Schäumen neigende Systeme.

Derartige Blockpolymere, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Gleitmittel in Spinnpräparationen für synthetische Filamente werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 16 418.4 der Anmelderin beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, das 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines erfindungsgemäß zu verwendenden Blockcopolymeren adsorbiert an 70 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines körnigen, im wesentlichen anorganischen phosphatfreien Trägermaterials enthält.

Bei Segment A der Blockpolyester kann es sich sowohl um einen Säurerest von ausschließlich ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern handeln oder um einen Rest einer Mischung von diesen mit gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern. Der Begriff der ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren ist so zu verstehen, daß ungesättigte Carbonsäuren epoxidiert und die epoxidierten Carbonsäuren ringgeöffnet werden. Der Einfachheit halber werden im folgenden Text diese epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren auch nur als epoxidierte Carbonsäuren bezeichnet.

Die Epoxidierung erfolgt nach an sich bekannten Verfahren wie nach der europäischen Patentanmeldung EP 286 937 oder der deutschen Patentschrift DE 10 42 565 vollständig oder nahezu vollständig, wobei bei der Epoxidierung gegeben sein muß, daß pro Molekül ungesättigter Carbonsäure mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül entsteht. Als ungesättigte Carbonsäure, die epoxidiert werden, sind alle aus dem Stand der Technik bekannten geeignet, bevorzugt werden solche mit 12 bis 22 C-Atomen und insbesondere Laurolein-, Myristolein-, Palmitolein-, Petroselin-, Öl-, Linol-, Linolen-, Linolaidin- und/oder Erucasäure. Ganz besonders bevorzugt werden technische Mischungen von diesen ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren, wie sie aus den natürlichen Fetten und/oder Ölen wie Fisch-, Sperm-, Palm-,

...

- 8 -

Baumwollsaat-, Sonnenblumen-, Sojabohnen-, Lein-, Rüb- und Tallöl gewonnen werden. Diese natürlichen Öle und Fette enthalten stets auch gesättigte aliphatische Carbonsäuren. Daher betrifft eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung von Blockpolyestern, deren hydrophobes Segment A ein Säurerest ist, der sich ableitet von einer Mischung aus 50 bis 90 Gew.-% ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und 10 bis 50 Gew.-% gesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt leitet sich das hydrophobe Segment A ab von Fettsäuremischungen, die aus epoxidierten Sojabohnenöl (Epoxidsauerstoffgehalt 5,8 bis 6,8 Gew.-%), ölsäurereichem und/oder ölsäurearmen epoxidierten Sonnenblumenöle (Epoxidsauerstoffgehalt 4,4 bis 6,6 Gew.-%), epoxidiertem Leinöl (Epoxidsauerstoffgehalt 8,2 bis 8,6 Gew.-%) sowie epoxidiertem Tallöl (Epoxidsauerstoffgehalt 6,3 bis 6,7 Gew.-%) nach Ringöffnung erhalten werden können.

Sofern sich Segment A von reinen ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren ableitet, ist es bevorzugt, daß es von epoxidierte Ölsäure abgeleitet ist, die auch als Epoxystearinsäure bezeichnet wird.

Segment A der erfindungsgemäß verwendeten Blockpolyester leitet sich entweder von diesen Carbonsäuren direkt ab oder aber auch von deren Estern von mono- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise von monofunktionellen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und/oder von Glycerin.

Bei der Ringöffnung werden die epoxidierten Carbonsäuren und/oder deren Ester mit Alkoholen ringgeöffnet. Diese Ringöffnungsreaktion ist aus dem Stand der Technik bekannt und kann sowohl nach dem sogenannten Zutropfverfahren als auch nach dem Eintropfverfahren erfolgen. Nach dem Zutropfverfahren werden die zur Ringöffnung vorgesehenen Alkohole zusammen mit einem sauren Katalysator, etwa einer starken Mineralsäure, vorgelegt und dazu bei einer Reaktionstemperatur zwischen 60 und 120 °C die epoxidierte Carbonsäure und/oder deren Ester kontinuierlich oder portionsweise zugegeben. Nach dem sogenannten Eintropfverfahren werden alle Reaktionspartner in Gegenwart eines sauren Katalysators bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C umgesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion kann über den Gehalt an

...

nicht abreagierten Epoxidgruppen bestimmt werden, so nach der Titrationsmethode von R. R. Jay, Analytische Chemie, 36, 667 (1964). Nach erfolgter Ringöffnung kann der saure Katalysator durch Neutralisation zerstört und gegebenenfalls überschüssiger Alkohol destillativ oder mittels Phasenseparation abgetrennt werden. Selbstverständlich können Katalysator und überschüssige Alkohole auch im Reaktionsgemisch verbleiben, wenn weitere Anwendungen dadurch nicht beeinträchtigt werden. Zur Ringöffnung können prinzipiell gesättigte, ungesättigte, verzweigte, unverzweigte, cyclische, aromatische monofunktionelle Alkohole oder auch Dirole verwendet werden. Als Dirole eignen sich aliphatische Dirole mit 2 bis 22 C-Atomen besonders. Da Dirole aufgrund ihrer 2 Hydroxylgruppen 2 Epoxidgruppen ringöffnen können, kann es zu Vernetzungsreaktionen kommen. Aus diesem Grund sind monofunktionelle aliphatische Alkohole bevorzugt, insbesondere solche mit 1 bis 22 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Alkohole mit bis 4 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol. Man kann aber als einwertige primäre Alkohole auch problemlos Dirole einsetzen, deren Hydroxylgruppe verethert bzw. verestert worden ist, wie Monoalkylethylenglykole.

Die Ringöffnung der epoxidierten Carbonsäuren und/oder deren Ester kann vollständig oder partiell ablaufen. Wünscht man eine vollständige bzw. praktisch nahezu vollständige Ringöffnung, empfiehlt es sich, die epoxidierten Carbonsäuren und/oder deren Ester in Mengen von 1:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:3 - berechnet als Mol % Epoxid und bezogen auf Mol % Alkohol - mit den genannten Alkoholen abreagieren zu lassen. Eine zumindestens nahezu vollständige Ringöffnung kann man dann erhalten, wenn bei diesen Mengenverhältnissen die Umsetzung so lange geführt wird (bis zu 5 Stunden), bis ein Restepoxidsauerstoffgehalt unter 0,3 Gew.-% auftritt. Wird die Umsetzung bereits früher abgebrochen bzw. werden Umsetzungsverhältnisse gewählt, die unter denen für eine vollständige Ringöffnung liegen, so wird nur eine partielle Ringöffnung erhalten, die aber zumindest soweit fortgeschritten sein sollte, daß die partiell ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren oder deren Ester pro Molekül mindestens durch Ringöffnung erhaltene Hydroxylgruppe tragen.

Bei der Ringöffnung der beschriebenen epoxidierten Carbonsäuren bzw. deren Estern mit Alkoholen entstehenden Verbindungen, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe und in Nachbarstellung eine Alkoxygruppe sowie endständige eine Carbonsäuregruppe bzw. einen Esterrest tragen. Sofern sie eine Hydroxylgruppe und eine Caronsäuregruppe tragen, handelt es sich um Hydroxymonocarbonsäuren, die in der Lage sind, anlaog zu den in der europäischen Patentschrift EP 424 beschriebenen Hydroxymonocarbonsäuren intermolekular zu verestern. Bei dieser intermolekularen Veresterung entstehen oligomere Polyester, deren Molekulargewicht vom Polymerisationsgrad bestimmt wird. Der Polymerisationsgrad selbst ist wieder abhängig davon, ob kettenabbrechende Monocarbonsäuren, die über keine Hydroxylgruppe verfügen, vorhanden sind. Über die Menge an kettenabbrechenden Monocarbonsäuren kann die Oligomerisierung der Hydroxymonocarbonsäuren bestimmt werden. Zweckmäßigerweise liegt der Oligomerisationsgrad im Bereich von 1,5 bis 10. Aus diesem Grund kann das in den erfindungsgemäßen Blockpolyestern vorhandene hydrophobe Segment A sowohl ein monomerer als auch ein oligomerer Säurerest sein, der sich von mit Alkohol ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren oder Carbonsäureestern ableitet.

Als weiteres Segment enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Blockpolyester das hydrophile Segment B, das einen Polyethylenglykolrest darstellt, vorzugsweise einen Polyethylenglykolrest mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20.000, vorzugsweise von 300 bis 10.000 und und insbesondere von 600 bis 3.000.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymere sind flüssig bis hochviskose Produkte, die in Einzelfällen auch schon als fest zu bezeichnen sind. Bei Zugabe der Blockpolymere zu schaubildenden Systemen tritt bereits in Gegenwart sehr geringer Mengen eine starke Minderung der Schaumbildung ein. Dabei sind die Blockpolymere sowohl geeignet, bereits auftretenden Schaum zu mindern als auch präventiv Schaumbildung zu vermeiden sowie als Entlüfter zu wirken. Die Blockpolymere können pur oder auch in Lösung beziehungsweise Dispersion den Systemen zugesetzt werden. Sofern man Lösungen beziehungsweise Dispersionen einsetzen will, kann ein flüssiges, organisches Medium, beispielsweise ein Alkohol, Ester oder Methylenchlorid verwendet werden. Man kann aber auch Wasser als Lösemittel nehmen.

...

- 11 -

Sofern die Blockpolymere hohe Gehalte an Polyethylenglykolen aufweisen, sind sie selbstemulgierbar in Wasser, das heißt ohne Zugabe von externen Emulgatoren können sie in Wasser emulgiert beziehungsweise dispergiert werden. Sofern jedoch der hydrophobe Anteil in den Blockpolymeren überwiegt, ist es hier notwendig, entweder andere Lösemittel zu verwenden oder externe Emulgatoren einzusetzen. Ob die Blockpolymere selbstemulgierbar sind oder nicht, ist durch leichte Handversuche festzustellen, indem man die Substanzen mit Wasser versetzt und unter Rühren versucht zu emulgieren beziehungsweise dispergieren.

Die Blockpolymere können in der Papierindustrie bei der Zellstoffherstellung, beispielsweise bei der Sulfitzellstoffkochung, bei der Papiererzeugung und auch beim Papierstreichen (Papierbeschichten) eingesetzt werden. Des weiteren sind die Blockpolymere verwendbar in der Nahrungsmittelindustrie, bei der Nahrungsmittelerzeugung und Verarbeitung, beispielsweise in der Zuckerindustrie bei der Rübenschwemme und beim Waschen und Schnitzeln der Zuckerrüben, bei der Extraktion des Zuckers aus den Rübenschnitzeln und der nachfolgenden Behandlung mit Kalkmilch als auch bei den mehrstufigen Verdampfern, in denen so lange Wasser entzogen wird, bis ein mit Zucker übersättigter Kristallbrei, die Füllmasse, entsteht. Ebenso können die Blockpolymere in der Hefeindustrie bei der technischen Herstellung von Backhefe durch Fermentation verwendet werden. Hier tritt vor allem bei der aeroben Gärungsstufe sehr viel Schaum auf, der mit den Blockpolymeren verhindert bzw. reduziert werden kann. Des weiteren können die Blockpolymere auch in der Kartoffelverarbeitung eingesetzt werden, da sie mit dem schwer zu bekämpfenden Stärkeschaum fertig werden. Auch in der Lack- und Farbenindustrie können Blockpolymere ohne Probleme zugesetzt werden, das heißt vor allen Dingen, ohne daß sie ansonsten die Qualität der Lacke oder Farben in irgendeiner Weise beeinträchtigen und dennoch insgesamt den Schaum, der insbesondere durch Eintrag durch Luft entsteht, zerstören. Die Einsatzmenge an Blockpolymeren variiert nach dem jeweiligen Einsatzgebiet. Prinzipiell ist man bemüht, möglichst geringe Mengen zusetzen zu müssen, alleine schon aus ökonomischen Gründen. In der Regel liegt die Einsatzmenge an den Blockpolymeren im Bereich von 10 bis 10.000 ppm.

...

- 12 -

Die erfindungsgemäße Verwendung kann in ihrer einfachsten Form dadurch erreicht werden, daß ein oben beschriebenes Blockpolymer einer ohne diesen Zusatz zu unerwünscht starkem Schäumen neigenden wäßrigen System in Substanz, gelöst in einem vorzugsweise wassermischbaren organischen Lösungsmittel oder in wäßriger Suspension beziehungsweise Dispersion zugesetzt wird. Zu den zum Schäumen neigenden wäßrigen Systemen, die mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymere entschäumt beziehungsweise schaumreguliert werden können, gehören neben den oben genannten auch wäßrige Wasch- oder Reinigungsmittelflotten, Textilfärb- oder -vorbehandlungsbäder, Pulpen für die Zellstoff- oder Papierherstellung sowie zuckerhaltige Pflanzensäfte, wie sie in der Nahrungsmittelindustrie bei der Melasse beziehungsweise Zuckerrübenverarbeitung anfallen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymere in Form von körnigen, rieselfähigen Schaumregulierungsmitteln, welche die genannten Blockpolymere enthalten, verwendet. Dies ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn die Blockpolymere festen beziehungsweise teilchenförmigen Mitteln zugesetzt werden sollen.

Das phosphatfreie Trägermaterial zur Konfektionierung der erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymere zu einem rieselfähigen, insbesondere für den Einsatz in pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneten Schaumregulierungsmittel weist eine körnige Struktur auf und besteht aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen, in erster Linie aus anorganischen und gegebenenfalls zusätzlichen organischen Salzen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. In Frage kommen neben üblichen Neutralsalzen, beispielsweise Alkalisulfaten oder Alkalichloriden, insbesondere übliche Waschalkalien, beispielsweise Alkalicarbonate oder -silikate, anorganische Buildersubstanzen, beispielsweise Alumosilikate, Schichtsilikate, beispielsweise Bentonite, und anorganische Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkaliperborate oder -percarbonate, wobei insbesondere die letztgenannten Bleichmittel in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels als Trägermaterial beziehungsweise Bestandteil des Trägermaterials bevorzugt sind. Gemische aus anorganischen und organischen Salzen können vielfach mit Vorteil verwendet werden, wobei organische Trägermaterialien vorzugsweise

...

- 13 -

nicht über 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Trägermaterial, in diesem enthalten sind. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels enthält das Trägermaterial vorzugsweise sowohl Alkalicarbonat als auch Alkalisilikat. In diesem Fall enthält das Trägermaterial vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 70 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 50 Gew.-% Alkalialumosilikat und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalisilikat, kann jedoch zusätzlich weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche, was-
serdispergierbare Stoffe enthalten. Zu den zusätzlich verwendbaren Ma-
terialien gehören insbesondere Alkalichloride und Schichtsilikate, bei-
spielsweise Bentonit. Bei dem Alkalisilikat handelt es sich vorzugsweise
um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5
bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders gu-
ten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch
hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den im Trägermaterial für
die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel brauchbaren Alumosilikaten
gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Als
organische Komponenten des Trägermaterials kommen zum Beispiel Stärke,
Acetate, Tartrate, Citrate, Succinate, Carboxymethylsuccinate sowie die
Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, wie NTA oder EDTA, Hydroxyalkan-
phosphonate und Aminoalkanpolyphosphonate in Frage, wie 1-Hydroxyethan-
1,1-diphosphonat, Ethylendiaminotetramethylenphosphonat und Diethylentri-
aminpentamethylenphosphonat. Brauchbar sind ferner wasserlösliche Salze
von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, beispielsweise
Polyacrylate und Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure. Bevor-
zugtes Alkalimetall in den genannten Alkalisalzen ist dabei in allen Fällen
Natrium.

Das Trägermaterial kann darüberhinaus als organische Komponente filmbil-
dende Polymere, beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Po-
lyvinylpyrrolidone und Cellulosederivate, enthalten. Brauchbare Cellulose-
ether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose,
Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether,
wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellu-
lose, sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-
Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxy-

...

methyleellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können.

Die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel können, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-%, Tensid enthalten. Unter Tensiden sind oberflächenaktive Verbindungen mit hydrophobem Molekülteil und hydrophilen anionischen, ampholytischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Gruppen zu verstehen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion eine reinigende beziehungsweise emulgierende Wirkung entfalten. Tenside sind normalerweise die schaumverursachenden Bestandteile von Wasch- und Reinigungsflotten. Um so mehr muß überraschen, daß diese schäumenden Bestandteile in den erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmitteln enthalten sein können, ohne daß die Wirksamkeit der Mittel beeinträchtigt wird. Der hydrophobe Molekülteil von Tensiden besteht im allgemeinen aus einem Kohlenwasserstoffrest beziehungsweise einem substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einem in Wasser schwer löslichen Polyglykoletherrest, zum Beispiel einem Polypropylenglykol- beziehungsweise Polybutylenglykol-Etherrest. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel synthetische anionische Tenside vom Sulfat- oder Sulfonat-Typ, insbesondere Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate, weil diese im Rahmen der anschließend beschriebenen Herstellung der Schaumregulierungsmittel über wäßrige Dispersionen der Blockcopolymeren eine besonders gute Dispergierung der Blockcopolymeren ermöglichen. Dabei sind Tensidgehalte von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf erfindungsgemäß zu verwendendes Blockpolymer, bevorzugt.

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels kann durch Aufbringen des flüssigen, gegebenenfalls auf über Raumtemperatur erwärmten Blockpolymeren auf das körnige Trägermaterial erfolgen, beispiels-

...

- 15 -

weise durch sukzessives Zumischen, insbesondere als Spray, zu dem Trägermaterial. Dabei ist sowohl der separate Einsatz von oben genannten einzelnen Trägermaterial-Bestandteilen möglich als auch von zuvor aus diesen erzeugten Trägerkörnern. Das Trägerkorn, welches in üblicher Weise durch Granulation oder durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung der Trägermaterialien erzeugt werden kann, wird dabei durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Im Rahmen des beschriebenen Herstellungsverfahrens für ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel wie auch zur erfindungsgemäßen Verwendung der Blockpolymere ist auch der Einsatz einer wäßrigen Dispersion des erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymers möglich. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Blockpolymere in der Regel selbstemulgierend sind. Gewünschtenfalls kann ein obengeführtes filmbildendes Polymer und/oder Tensid als Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei der Herstellung von körnigen Schaumregulierungsmitteln kann je nach Wassergehalt der Dispersion und Wasserbindevermögen des verwendeten Trägermaterials diese Vorgehensweise die anschließende Trocknung, beispielsweise mittels üblicher Wirbelschichttrockner, des entstehenden Schaumregulierungsmittels notwendig machen.

Die Herstellung des Schaumregulierungsmittels erfolgt in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausgestaltung derart, daß man die Trägermaterialien in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, das erfindungsgemäß zu verwendende Blockcopolymer darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion kann gewünschtenfalls ein wasserlöslicher Dispersionsstabilisator in Form eines Tensids und/oder in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt werden. Beispiele für brauchbare in Wasser quellfähige Polymere sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinylether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlämmung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Schaumregulie-

...

- 16 -

rungsmittel. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit des Trägermaterials 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen.

Ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel besteht vorzugsweise aus Partikeln mit Korngrößen nicht über 2 mm, insbesondere von 0,1 mm bis 1,6 mm. Es weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 300 Gramm pro Liter bis 1100 Gramm pro Liter, insbesondere von 450 Gramm pro Liter bis 900 Gramm pro Liter auf. Vorzugsweise wird es zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, wobei als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel ihre gering notwendige Einsatzmenge bei guter Entschäumerleistung zu bemerken ist.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Blockpolymere

In Analogie zu dem in DE 42 16 418 angegebenen Verfahren wurden 596 g epoxidiertes Sojaöl (Epoxidsauerstoffgehalt 6,71 Gew.-%) mit 656 g C_{16/18}-Fettalkohol unter Schwefelsäurekatalyse ringgeöffnet und das Zwischenprodukt (Z1) im Gewichtsverhältnis 95:5 mit Polyethylenglykol (PEG) des in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen mittleren Molekulargewichts umgesetzt. Man erhielt die blockpolymeren Ester E1 und E2 als hochviskose farblose Flüssigkeiten.

...

Tabelle 1: Blockpolyester (Gewichtsverhältnis)

	PEG-1000 ^{a)}	PEG-600 ^{b)}	Z1
E1	5	-	95
E2	-	5	95

a) mittleres Molgewicht 1000

b) mittleres Molgewicht 600

Beispiel 2

Zur Bestimmung der Entschäumerleistung von Blockpolymeren gemäß Beispiel 1 in Zuckerlösung wurden in ein Schraubdeckelglas mit 500 ml Fassungsvermögen 250 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Zuckerrübenkraut und 200 Microliter einer 10 gew.-%igen von Blockpolymeren in Isopropanol gegeben. Als Vergleich wurde stets eine Mischung mit einem Poylglycerinpartialester mit Ethylen- und Propylenoxid-Einheiten (V) angesetzt. Beide Mischungen wurden im Glas parallel manuell 20 Mal geschüttelt. Danach bestimme man die Zeit, die notwendig war, bis der Schaumberg sich zu einer Schaumoberfläche reduzierte, in die ein Loch (Durchmesser ca. 5 cm) gerissen war. Je kürzer die in Tabelle 2 angegebene Zeit, desto besser die entschäumende Wirkung.

Tabelle 2: Schaumabbauzeiten

Blockpolymer	Zeit [s]
E1	2
E2	40
V	> 3600

Beispiel 3

Durch einfaches Vermischen von jeweils 1 Gew.-% Teil der Blockpolymeren E1 oder E2 aus Beispiel 1 mit jeweils 10 Gew.-% Teilen pulverförmigem Natriumsulfat wurden körnige Schaumregulierungsmittel erhalten. Diese wurde in

...

schauminhibitorfreie Universalwaschmittelrezepturen eingearbeitet und zeigten unter Anwendungsbedingungen in einer haushaltsüblichen Waschmaschine bei Konzentrationen von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Waschmittel, Entschäumerleistungen, die denen eines handelsüblichen Silikon-Schauminhibitors (gewichtsgleich bezogen auf Aktivsubstanz eingesetzt) in keinem Fall nachstanden.

Beispiel 4

Geprüft wurde die schaumregulierende Wirkung der in Beispiel 1 hergestellten Blockpolymere in Lackdispersion aus 80 Gewichtsteilen Acronal^(R) 290 D (Styrol/Butadien-Copolymer; ca. 50 gew.-%ig in Wasser der Fa. BASF) und 20 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser nach der Dichtemethode. Dazu wurde zunächst die Dichte (1) der Lackdispersion, vorsichtig verrührt mit 0,2, 0,4 oder 0,6 Gew.-% Entschäumer, bestimmt. Anschließend wurde Luft eingerührt, in dem die Lackdispersion mit Entschäumer dem Pendraulik Labor-mischer Type LM 34 der Firma Pendraulik Maschinen und Apparate GmbH ausgesetzt war, wobei eine Dispergierscheibe ($\varnothing$ 4 cm) den Schaum erzeugte. Nach 3 Minuten bei 3000 U/min wurde erneut die Dichte (2) bestimmt. Der Quotient aus Dichte 1 und Dichte 2 gibt eine Aussage zur entschäumenden bzw. entlüftenden Wirkung. Je näher der Wert an 1 ist, desto besser ist der Entschäumer.

Tabelle 3: Schaumregulierung in Lackdispersion (Dichte 1 / Dichte 2)

Zusatz [Gew.-%]	E1	E2
0	0,52	0,52
0,2	0,72	0,93
0,4	0,85	0,94
0,6	0,94	0,94

Patentansprüche

1. Verwendung von Blockpolyestern, bestehend aus hydrophoben Segmenten A und hydrophilen Segmenten B, wobei Segment A der Säurerest einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% mit Alkoholen ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern und bis zu 50 Gew.-% gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern, bezogen auf die Mischung, und Segment B ein Polyethylenglykolrest ist, als Schaumregulatoren für wäßrige, zum Schäumen neigende Systeme.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurerest von Segment A abgeleitet ist von ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und/oder deren Estern, vorzugsweise von Laurolein-, Myristolein-, Palmitolein-, Petroselin-, Öl-, Linol-, Linolaidin-, Erucasäure und/oder deren Estern.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurerest von Segment A abgeleitet ist von einer Mischung aus 50 bis 90 Gew.-% ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen oder deren Estern und 10 bis 50 Gew.-% gesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder deren Estern.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Segment A der Säurerest ist von Estern von mono- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise von monofunktionellen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und/oder Glycerin.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Segment A der Säurerest ist von mit monofunktionellen, aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, und/oder von mit aliphatischen Diolen mit 2 bis 22 C-Atomen ringgeöffneten epoxidierten Carbonsäuren und/oder Carbonsäurederivaten.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß B ein Polyethylenglykolrest mit einem mittleren Molekulargewicht

...

- 20 -

von 200 bis 20.000, vorzugsweise 300 bis 10.000 und insbesondere 600 bis 3.000 ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Blockpolyester aus 5 bis 95 Gew.-% an Segment A und 95 bis 5 Gew.-% an Segment B, bezogen auf Blockpolyester, besteht.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Schäumen neigende wäßrige System bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung von Nahrungsmitteln oder bei Fermentationsprozessen auftritt.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Schäumen neigende wäßrige System bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung von Lacken, Farben und/oder Kunststoffen auftritt.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Schäumen neigende wäßrige System eine tensidhaltige Wasch- oder Reinigungsflotte ist.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Schäumen neigende wäßrige System ein wäßriges Textilfärb- oder -vorbehandlungsbad ist.
12. Körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend einen Entschäumerwirkstoff und ein im wesentlichen anorganisches phosphat-freies Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Blockpolyester, bestehend aus hydrophoben Segmenten A und hydrophilen Segmenten B, wobei Segment A der Säurerest einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% mit Alkoholen ringgeöffneten epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern und bis zu 50 Gew.-% gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und/oder Carbonsäureestern, bezogen auf die Mischung, und Segment B ein Polyethylenglykolrest ist, adsorbiert an

...

- 21 -

70 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines körnigen, phosphatfreien und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Trägermaterials, enthält.

13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Blockopolymer und 75 Gew.-% bis 99 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial enthält.
14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Waschalkalien, insbesondere Alkalicarbonat und/oder Alkalisilikat, Buildersubstanzen, insbesondere Alumosilikat, Schichtsilikat, insbesondere Bentonit, und/oder anorganisches Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, insbesondere Alkaliperborat oder -percarbonat, enthält.
15. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man, gewünschtenfalls bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur, das Blockpolymer auf das in Bewegung gehaltene körnige Trägermaterial aufbringt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man eine gewünschtenfalls unter Verwendung eines Dispergierhilfsmittels hergestellte wäßrige Suspension beziehungsweise Dispersion des Blockpolymeren einsetzt und das entstehende Schaumregulierungsmittel gegebenenfalls einem anschließenden Trocknungsschritt unterwirft.
17. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wäßrigen Lösung oder Aufschlämmung des Trägermaterials das Blockcopolymer, gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergierhilfsmittels, insbesondere eines in Wasser löslichen beziehungsweise quellfähigen Polymeren, dispergiert und die Dispersion sprühtrocknet.

...

- 22 -

18. Verwendung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14 zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 94/02965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01D19/04 C08G63/664 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 10266 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25 June 1992 see page 3, paragraph 3 see page 6, paragraph 4 - page 7, paragraph 3; claims ---	1-5,8
A	EP,A,0 036 597 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30 September 1981 see page 2, line 26 - line 33 see page 4, line 25 - page 5, line 16 ---	1,2,4-6, 9
A	WO,A,92 11073 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9 July 1992 see page 10, line 3 - page 11, line 4 --- -/--	1,2,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1994

Date of mailing of the international search report

28. 12. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02965

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO,A,93 19150 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30 September 1993 see page 2, paragraph 4 - page 6, paragraph 3; claims ---	1-6,10, 11
P,A	WO,A,93 23450 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25 November 1993 see claims -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9210266	25-06-92	DE-A- 4038608	11-06-92
		EP-A- 0561814	29-09-93
		FI-A- 932539	03-06-93
		JP-T- 6502991	07-04-94

EP-A-0036597	30-09-81	DE-A- 3011304	08-10-81
		AT-T- 6206	15-03-84
		JP-C- 1501477	28-06-89
		JP-A- 56147858	17-11-81
		JP-B- 63052927	20-10-88
		US-A- 4384976	24-05-83

WO-A-9211073	09-07-92	DE-A- 4041754	25-06-92
		EP-A- 0564475	13-10-93
		JP-T- 6503751	28-04-94

WO-A-9319150	30-09-93	DE-A- 4209338	30-09-93

WO-A-9323450	25-11-93	DE-A- 4216418	25-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02965

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D19/04 C08G63/664 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 10266 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25. Juni 1992 siehe Seite 3, Absatz 3 siehe Seite 6, Absatz 4 - Seite 7, Absatz 3; Ansprüche	1-5,8
A	EP,A,0 036 597 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30. September 1981 siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 33 siehe Seite 4, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 16	1,2,4-6, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02965

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 11073 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9. Juli 1992 siehe Seite 10, Zeile 3 - Seite 11, Zeile 4 ---	1,2,8
P,A	WO,A,93 19150 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 30. September 1993 siehe Seite 2, Absatz 4 - Seite 6, Absatz 3; Ansprüche ---	1-6,10, 11
P,A	WO,A,93 23450 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25. November 1993 siehe Ansprüche -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02965

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9210266	25-06-92	DE-A-	4038608	11-06-92
		EP-A-	0561814	29-09-93
		FI-A-	932539	03-06-93
		JP-T-	6502991	07-04-94

EP-A-0036597	30-09-81	DE-A-	3011304	08-10-81
		AT-T-	6206	15-03-84
		JP-C-	1501477	28-06-89
		JP-A-	56147858	17-11-81
		JP-B-	63052927	20-10-88
		US-A-	4384976	24-05-83

WO-A-9211073	09-07-92	DE-A-	4041754	25-06-92
		EP-A-	0564475	13-10-93
		JP-T-	6503751	28-04-94

WO-A-9319150	30-09-93	DE-A-	4209338	30-09-93

WO-A-9323450	25-11-93	DE-A-	4216418	25-11-93
