

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 326 795  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89100009.3

51

Int. Cl. 4: **C11D 1/72**

22

Anmeldetag: 02.01.89

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert  
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30

Priorität: 11.01.88 DE 3800493

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.08.89 Patentblatt 89/32

84

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71

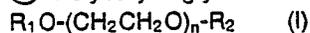
Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien**  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72

Erfinder: **Schmid, Karl Heinz, Dr.**  
**Stifterstrasse 10**  
**D-4020 Mettmann(DE)**  
Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr.**  
**Marie-Curie-Strasse 10**  
**D-4019 Monheim(DE)**  
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**  
**Herrmann-Hesse-Strasse 5**  
**D-4006 Erkrath(DE)**  
Erfinder: **Asbeck, Adolf**  
**Am Langen Weiher 51**  
**D-4000 Düsseldorf 13(DE)**  
Erfinder: **Scharf, Rolf**  
**Knipprather Strasse 27**  
**D-4019 Monheim(DE)**

54 Verwendung von Polyglykolethern als schaumvermindernde Zusätze für Reinigungsmittel.

57 Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



in der

R<sub>1</sub> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 20 bis 28 C-Atomen,

R<sub>2</sub> einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und

n eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten,

werden als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel eingesetzt.

**EP 0 326 795 A2**

**Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln, die insbesondere auch für die Kaltreinigung geeignet sind.**

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln. Die Erfindung will dabei Hilfsmittel der genannten Art zur Verfügung stellen, die hohe Wirksamkeit mit physiologischer Unbedenklichkeit und biologischer Abbaubarkeit vereinigen. Die neuen Hilfsmittel der Erfindung sollen insbesondere auch dazu  
 5 geeignet sein, bei stark schaum erzeugenden Reinigungsprozessen, beispielsweise bei der Spritzreinigung, im Bereich niedriger Temperaturen, insbesondere im Bereich der Raumtemperatur oder nur schwach erhöhter Temperaturen, wirkungsvoll eine unerwünschte Schaumbildung zu unterdrücken.

Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte wäßrige Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas- und Keramikoberflächen, enthalten in der Regel Substanzen, die  
 10 in der Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzuwirken. Der Einsatz von schaumdrückenden Zusätzen ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Daneben kann die Verwendung von Antischaummitteln auch aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reinigungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaumbildung Anlaß geben. Ein Beispiel hierfür sind die in Reinigungsmitteln in weitem  
 15 Umfang eingesetzten Aniontenside.

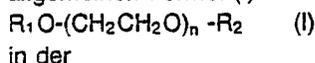
Als schaumdrückende Zusätze werden seit langem Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen im Molekül eingesetzt. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole - siehe beispielsweise DE-PS 1 280  
 20 455 und DE-PS 1 621 592 - und an aliphatische Polyamine - vergleiche beispielsweise DE-PS 1 289 597 und DE-PS 1 621 593 - sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylendiamin - vergleiche DE-PS 1 944 569 - in der Praxis bewährt. Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben einer guten schaumdrückenden Wirkung auch die für die Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die  
 25 Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht hinreichend biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vorschriften zu genügen.

Eine Klasse hochwirksamer und gleichzeitig biologisch abbaubarer Entschäumungshilfsmittel ist in der DE-OS 33 15 951 beschrieben. Geschildert wird dort die Verwendung von Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel (I)  $R_1O-(CH_2CH_2O)_n-R_2$ , wobei in dieser Formel  $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R_2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $n$  eine Zahl von 7 bis 12 bedeuten. In der Praxis besonders bewährt hat sich ein Produkt dieser Art, in der der Rest  $R_1$  einen Fettalkoholrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und  $R_2$  den  $n$ -Butylrest bedeuten, wobei  $n$  für die Zahl 10 steht.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß man noch  
 35 wirkungsvollere Hilfsmittel der hier betroffenen Art dadurch erhalten kann, daß die zuletzt erwähnten Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolether in ihrer Struktur leicht variiert werden. Im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist es dabei nicht nur möglich, eine allgemeine Wirkungssteigerung unter Erhalt der physiologischen Unbedenklichkeit und biologischen Abbaubarkeit dieser schaumdrückenden Zusatzstoffe einzustellen, mit den jetzt beschriebenen variierten Ethylenglykolethern erschließt sich  
 40 insbesondere ein verbessertes Arbeiten im niedrigeren Temperaturbereich, beispielsweise also im Bereich der Raumtemperatur oder nur schwach erhöhter Temperaturen.

Hier liegt gegenüber den vorbekannten schaumdrückenden Zusätzen eine sehr wichtige Erweiterung. Es ist bekannt, daß in gewerblichen Reinigungsprozessen häufig Spülprozesse gerade bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden sollen, um beispielsweise eine energiesparende Vorreinigung durchzuführen. Konventionelle, schaumdrückende Zusatzstoffe zeichnen sich häufig dadurch aus, daß sie im  
 45 Temperaturbereich von etwa 50 °C und darüber sehr wirkungsvoll der Schaumbekämpfung dienen, ihr Einsatz bei Temperaturen von etwa 20 °C führt aber zu einer vergleichsweise schwächeren Schaumdämpfung. Überraschenderweise zeigt sich, daß die im nachfolgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Zusatzstoffe gerade bei niedrigeren Temperaturen besondere Wirksamkeit entfalten und diese Eigenschaft  
 50 auch dann zeigen, wenn sie mit strukturähnlichen, vorbekannten Komponenten verschnitten werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



in der

R<sub>1</sub> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 20 bis 28 C-Atomen,  
 R<sub>2</sub> einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und  
 n eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten,

als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

5 Die bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten einen Rest R<sub>1</sub> der angegebenen Art mit 20 bis 24 C-Atomen. Dabei sind insbesondere verzweigte Reste dieser Art von besonderer Bedeutung, wie im nachfolgenden noch angegeben wird. Als bevorzugter Rest R<sub>2</sub> liegt in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Butylrest vor und zwar insbesondere der n-Butylrest. Die bevorzugten Werte für n in der allgemeinen Formel (I) liegen bei 6 bis 12.

10 Die entscheidende Abwandlung der erfindungsgemäßen Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) gegenüber den strukturähnlichen Verbindungen der zuvor genannten DE-OS 33 15 951 liegt in der Variation des Restes R<sub>1</sub>. Erfindungsgemäß ist die Kohlenstoffzahl dieses Restes gegenüber den vorbeschriebenen Resten erhöht, und liegt bei wenigstens 20 C-Atomen. Fettalkohole natürlichen Ursprungs dieser Art sind in an sich bekannter Weise durch Hydrierung der oberen Schnitte natürlicher Fettsäuregemische bzw. der daraus gewonnenen Methyl ester zu erhalten. Insbesondere wird durch die Erfindung jedoch die Klasse der Guerbet-Alkohole betroffen. Alkohole dieser Art entstehen bekanntlich durch Kondensation von Fettalkoholen niedrigerer Kohlenstoffzahl in Gegenwart von Alkali, z.B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat. Die Reaktion läuft beispielsweise bei Temperaturen von 200 bis 300 °C ab und führt zu verzweigten Guerbet-Alkoholen, die die Verzweigung in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe aufweisen. Zur Synthese können ausgewählte Fettalkohole oder auch Gemische verschiedener Fettalkohole eingesetzt werden, entsprechend komplex zusammengesetzt ist dann das entstehende Alkoholgemisch höherer Kohlenstoffzahl.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Polyglykolether der Formel (I) können beispielsweise 2-Hexyldecanol-1, 2-Octyldodecanol-1 und 2-Decyl-tetradecanol-1 sowie Hexadecanol und Octadecanol bzw. ihre Gemische eingesetzt werden.

25 Die Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyglykolether der Formel (I) erfolgt entsprechend den Angaben der DE-OS 33 15 951. So setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole höherer Kohlenstoffzahl mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 6 bis 1 : 20 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxyierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylhalogeniden durchgeführt. Besondere Bedeutung kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns dem n-Butylrest für den Rest R<sub>2</sub> aus der allgemeinen Formel (I) zu. Beispiele für eine solche abschließende Veretherung sind dementsprechend n-Butylhalogenide, wie n-Butyliodid. Die Erfindung ist allerdings hierauf nicht beschränkt, weitere Beispiele sind sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid.

Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 10 bis 50 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyglykolether der Formel (I) eingesetzt, in denen n eine Zahl von 6 bis 12 bedeutet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) werden in einer wichtigen Ausführungsform in Abmischung mit strukturgleichen Polyethylenglykolethern eingesetzt, in denen jedoch der Rest R<sub>1</sub> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen bedeutet und n eine Zahl von 7 bis 12, und bevorzugt von 8 bis 10 ist. In dieser Ausführungsform sieht die Erfindung vor, die hier neu beschriebenen, im Rest R<sub>1</sub> längerkettigen Polyglykolether mit den schaumdrückenden Zusatzstoffen aus der DE-OS 33 15 951 zu verschneiden. Geeignet sind für diese Ausführungsform Mischungsverhältnisse der beiden Typen im Bereich von 10 bis 90 zu 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Gewichtsverhältnissen von 60 bis 40 zu 40 bis 60 Gew.-%.

50 Auch die erfindungsgemäß jetzt zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Formel (I) zeichnen sich durch eine hohe Alkali- und Säurestabilität aus. Ihre schaumverhindernde Wirkung in alkalischen und neutralen Reinigungsflotten ist im angegebenen Sinne verstärkt, darüberhinaus erfüllen sie die gesetzlichen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit.

Die Reinigungsmittel, in denen die Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether der Erfindung zur Anwendung kommen, können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile wie Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls auch organische Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen nichtionogene oberflächenaktive Verbindungen wie Polyglykolether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, sowie anionaktive Netzmittel wie Alkalimetall-, Amin- und

Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z.B. Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie freie Alkylolamine enthalten.

Unter Reinigungsmitteln werden im Zusammenhang mit der Erfindung einmal die zur direkten Anwendung auf die zu reinigenden Substrate bestimmten wäßrigen Lösungen verstanden, daneben umfaßt der Begriff Reinigungsmittel aber auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und festen Mischungen.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können sauer bis stark alkalisch sein; sie werden in der Regel bei Temperaturen von etwa 20 bis 90 °C eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Endgruppen-verschlossenen Polyglykolether geben bereits in geringen Konzentrationen wirkungsvolle Effekte. Bevorzugt werden sie den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa im Bereich von 50 bis 500 ppm liegt.

### Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schaumdämpfung der erfindungsgemäß ausgewählten Zusatzstoffe - und im Vergleich dazu strukturähnlicher jedoch nicht in den Rahmen der Erfindung fallender Zusatzstoffe - nach einer Prüfmethode ermittelt, die wie folgt beschrieben wird:

In einem doppelwandigen 2 l-Meßzylinder werden 300 ml einer 1 %igen wäßrigen Natronlauge auf 20 bzw. 65 °C temperiert. Anschließend wird der jeweils ausgewählte schaumdrückende Zusatzstoff in den nachfolgend angegebenen Mengen zugesetzt. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe wird die Flüssigkeit mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 4 l pro Minute umgepumpt. Dabei wird die Prüflösung ca. 5 mm über den Boden des Meßzylinders mittels eines 55 cm langen Glasrohres (Innendurchmesser 8,5 mm, Außendurchmesser 11 mm), das mit der Pumpe über einen Silikonschlauch verbunden ist, angesaugt und über ein zweites Glasrohr (Länge 20 cm), das an der 2000 ml-Marke angebracht ist, in freiem Fall zurückgeführt.

Nach 30 Sekunden dosiert man zunächst 1 ml einer 1 %-igen wäßrigen Lösung des Triethernolaminsalzes von Tetrapropylenbenzolsulfonat (in den nachfolgenden Tabellen als "Testschäumer" bezeichnet) in die Flotte und bestimmt nach weiteren 30 Sekunden das entstandene Volumen, das durch Flüssigkeit und Schaum gebildet wird. In Zeitabständen von jeweils 1 Minute wird nachfolgend weiterer Testschäumer jeweils in Portionen von 1 ml zudosiert und das nach 30 Sekunden entstandene Volumen aus Flüssigkeit und Schaum bestimmt. Diesen stufenweisen Zyklus von Zudosierung des Testschäumers und Volumenbestimmung nach 30 Sekunden behält man so lange bei, bis die Tensidlösung im Meßzylinder auf 2000 ml aufgeschäumt ist.

#### Beispiel 1

Es werden zwei erfindungsgemäß ausgewählte schaumdrückende Zusatzstoffe A und B jeweils bei 20 °C und 65 °C eingesetzt und dabei ihre schaumdrückende Wirkung mit einem Zusatzstoff des Standes der Technik (Produkt C) verglichen. Die schaumdrückenden Zusatzstoffe A bis C werden dabei in der angegebenen Prüfmethode jeweils in Mengen von 0,1 ml der reinen Substanz verwendet.

Dem eingesetzten Produkt A bis C sind dabei die folgenden:

Produkte  
erfindungsgemäß  
 A 2-Octyldodecanol-8 EO-n-butylether  
 B 2-Hexyldecanol-6 EO-n-butylether  
zum Vergleich  
 C Kokosaalkohol-10 EO-n-butylether

Die in den Vergleichsversuchen bestimmten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

ml Testschäumer	Produkt A		Produkt B		Produkt C	
	20 °C	65 °C	20 °C	65 °C	20 °C	65 °C
0	300	300	320	300	400	300
1	300	300	320	300	460	320
2	300	300	340	300	580	340
3	300	300	380	300	680	360
4	340	300	440	300	800	400
5	380	300	460	320	1000	420
6	400	320	480	420	1400	440
7	420	400	520	460	1600	460
8	420	460	540	520	1820	540
9	460	520	600	600	2000	780
10	480	620	700	660		940
11	500	760	840	760		1240
12	540	860	1100	820		1760
13	580	1000	1280	1100		1880
14	600	1100	1500	1180		1940
15	660	1220	1700	1240		2000
16	720	1480	1880	1320		
17	800	1620	2000	1480		
18	1000	1760		1660		
19	1300	1860		1820		
20	1680	2000		2000		
21	2000					

35

Beispiel 2

Nach der angegebenen Prüfmethode werden 2 Flaschenreinigerformulierungen der nachfolgend in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung untersucht. Die erste der beiden Rezepturen enthält dabei als schaumdrückenden Zusatzstoff ausschließlich das zuvor genannte Produkt C des Standes der Technik. Die zweite Rezeptur verwendet im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ein Gemisch des schaumdrückenden Zusatzstoffs A in Abmischung mit dem Produkt C nach dem Stand der Technik.

Die nachfolgende Tabelle 2 faßt die abgelesenen Werte zusammen. Sie zeigt darüberhinaus einen weiteren Vorteil für die erfindungsgemäße Lehre:

Die Flaschenreinigerrezeptur gemäß der Erfindung ist auch noch bei Temperaturen unterhalb 0 °C als Flüssigphase lagerstabil.

50

55

Tabelle 2

5

40,0 % Phosphorsäure (85 %ig)	40,0 % Phosphorsäure (85 %ig)
20,0 % Produkt C	10,0 % Produkt C
1,0 % Lösungsvermittler	1,0 % Lösungsvermittler
39,0 % deionisiertes Wasser	39,0 % deionisiertes Wasser
	10,0 % Produkt A

10

15

Lagerbedin- gungen stabil zwischen -10 bis +50 °C	stabil zw. 0 °C - 50 °C	stabil zw. -10 °C - + 50 °C
--	-------------------------	-----------------------------

20

Schauminhi- bierung (Frei- fallkreislaufme- thode) Gesamt- volumen in ml	20 °C	65 °C	20 °C	65 °C
--	-------	-------	-------	-------

25

30

35

40

45

50

Pro 0 ml Testlsg.	320	300	300	300
1	320	300	300	300
2	320	300	320	300
3	360	300	360	300
4	420	300	400	300
5	600	320	400	300
6	780	340	420	380
7	940	400	420	460
8	1100	420	460	520
9	1260	460	480	580
10	1700	500	500	640
11	2000	540	500	800
12		740	520	960
13		1200	520	1000
14		1600	520	1060
15		2000	540	1140
16			560	1280
17			580	1380
18			600	1520
19			600	1700
20			640	1860
21			640	2000
22			660	
23			700	
24			780	
			Abbruch	

55

**Ansprüche**

1. Verwendung von Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)  
 $R_1O-(CH_2CH_2O)_n-R_2$  (I)  
5 in der  
 $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 20 bis 28 C-Atomen,  
 $R_2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und  
 $n$  eine Zahl von 6 bis 20 bedeuten,  
als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.
- 10 2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden, in denen  $R_1$  20 bis 24 C-Atome aufweist und dabei insbesondere ein verzweigter Rest der angegebenen Art ist,  $R_2$  bevorzugt der Butylrest und insbesondere der n-Butylrest ist, während der bevorzugte Wert für  $n$  bei 6 bis 12 liegt.
- 15 3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Abmischung mit strukturgleichen Polyethylenglykolethern eingesetzt werden, in denen jedoch der Rest  $R_1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist und  $n$  eine Zahl von 7 bis 12, bevorzugt 8 bis 10 bedeutet.
- 20 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgruppen-verschlossenen Polyethylenglykolether in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa 50 bis 500 ppm ausmacht.

25

30

35

40

45

50

55