

Trägerflüssigkeiten für Abrasiva

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von modifizierten Polyglykolen zur Herstellung von Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, neue Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten (cutting fluids), die Verwendung der Trägerflüssigkeit beim Abtragen von Werkstoff, insbesondere beim Schneiden von Wafern sowie mit Hilfe der Schneidflüssigkeit hergestellte Wafer.
- 10 Abrasiva, auch Schleifmittel oder Abrasivstoffe genannt, sind Stoffe, vorzugsweise Hartstoffkörner, die zum Abtragen eines Werkstoffes genutzt werden. Es ist bekannt, Abrasiva als Dispersion in Flüssigkeiten, beispielsweise Schleif- oder Schneidflüssigkeiten, zu verwenden. Abrasiva können auf diese Weise eingesetzt werden zum Polieren von Wafern, beispielsweise aus Silicium, aber auch zum Polieren von Kunststoffen, beispielsweise für Linsen. Weiterhin ist bekannt, Abrasiva in Schneidflüssigkeiten zum Schneiden von Wafern einzusetzen. Wafer sind dünne Scheiben aus Halbleitern, die beispielsweise in der Photovoltaik verwendet werden. Aus Wafern können elektronische Bauelemente, vor allem integrierte Schaltkreise hergestellt werden. Die Wafer
- 15 bestehen in der Regel aus sprödem Material, beispielsweise aus Silicium, aber auch aus Galliumarsenid oder Cadmiumtellurid usw. Basis für die Waferherstellung sind in der Regel zylinderförmige oder kubische Ein- oder Polykristalle, die in die einzelnen Scheiben, die Wafer, gesägt werden. Das Sägen (auch als Schneiden oder Läppen bezeichnet) erfolgt in der Praxis durch Drahtsägen. Hierbei handelt es sich um ein
- 20 Trennverfahren unter Verwendung eines dünnen Drahtes als Schneide und unter Verwendung von ungebundenen Schneidkörnern in einer Trägerflüssigkeit. Der Draht hat in der Regel einen Durchmesser von 80 bis 180 µm. Er taucht in eine Slurry aus Trägerflüssigkeit und Schneidkorn ein und zieht die an der Drahtoberfläche festhängenden Schneidkörner in den Sägespalt ein. Durch die Schneidkörner wird der zu sägende/läppende Gegenstand/Siliziumblock – Ingot genannt - in Wafer geschnitten, wobei Partikel aus dem zu schneidenden Festkörper abgetragen werden. Die Trägerflüssigkeit für die Schneidkörner wird über ein Tauchbad, durch das der Draht läuft, sowie in der Regel über Düsen zusammen mit dem Schneidkorn als Slurry aufgetragen. Die Trägerflüssigkeit hat unter anderem die Aufgabe, für das Haften der Schneidkörner an
- 25 dem Draht zu sorgen und abgetragene Partikel aus dem zu zerlegendem Festkörper zu entfernen. Weiterhin hat die Trägerflüssigkeit die Aufgabe, für eine Kühlung und den Transport des Abriebs durch den Sägeschlitz zu sorgen.
- 30 Aus der EP 1 757 419 A1 ist bereits ein Verfahren zum Abtrennen eines Werkstücks, beispielsweise eines Wafers, mittels Drahtsägen bekannt, wobei eine auf den Draht
- 35
- 40

aufgebrachte Slurry verwendet wird und der Wassergehalt von zumindest einem Teil des die Slurry umgebenden gasförmigen Mediums geregelt oder gesteuert wird. Aus der EP 1 757 419 A1 ist weiterhin bekannt, als Trägersubstanz Glykole zu verwenden.

- 5 Aus der DE 199 83 092 B4 und der US 6,383,991 B1 ist ein Schneidöl umfassend a) einer Polyetherverbindung und b) Silicateilchen bekannt sowie die Verwendung dieser Schneidölszusammensetzung zum Schneiden eines Barrens unter Verwendung einer Drahtsäge, insbesondere zum Schneiden von Siliciumbarren.
- 10 Aus der EP 0 131 657 A1 und der US-A-4,828,735 sind wasserbasierte Schmiermittel auf Basis von Polyethern bekannt. Aus der chinesischen Patentanmeldung CN 101205498 A sind ebenfalls Schneidflüssigkeiten bekannt, wobei dabei eine Verringerung der Wasseraufnahme nicht angegeben ist. Die speziell aufgeführten Verbindungen sind Polyalkylenoxyverbindungen, die mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen verethert sind.
- 15

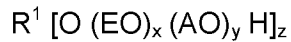
- Aus der EP 686 684 A1 ist eine Sägesuspension bestehend aus einem Abrasivstoff in wässriger Phase bekannt, welche ein oder mehrere wasserlösliche Polymere als Verdicker enthält. Aus der US 2007/0010406 A1 sind Hydroxypolyether als Zusatzstoffe für wässrige Schneidflüssigkeiten bekannt, die unter anderem zur Herstellung von Siliciumwafern verwendet werden können.
- 20

- Die bekannten Schneidflüssigkeiten beruhen im Allgemeinen auf einer wässrigen oder einer wasserlöslichen Grundlage. Die Anwesenheit von Wasser ist aber nachteilig, weil dadurch sowohl eine Korrosion verursacht werden als auch beispielsweise beim Schneiden von Siliciumwafern durch Reaktion von Wasser und Silicium eine Wasserstoffentwicklung stattfinden kann. Hierbei tritt zusätzlich das Problem auf, dass es zu einer Silikat- bzw. Polysilikatbildung auf dem Wafer und im Slurry kommt.
- 25

- 30 Auch die bekannten wasserlöslichen Systeme können Wasser enthalten und ziehen aufgrund ihrer mikroskopischen Eigenschaften Wasser an, so dass die gleichen Nachteile auftreten können wie bei wässrigen Systemen.

- Aufgabe der Erfindung war es, verbesserte Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten, zur Verfügung zu stellen, die insbesondere zu einer Verringerung der Wasseraufnahme und einer Verringerung der notwendigen Energie beim Sägen führen.
- 35

- Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I



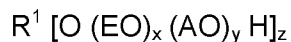
worin bedeuten

- 5 R^1 ein z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen
 (EO) Ethylenoxyrest
 (AO) Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen
 x eine Zahl von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10
 y eine Zahl von 0 bis 10, insbesondere 4 bis 8
 10 z eine Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3

zur Herstellung von Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten mit reduzierter Wasseraufnahme zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I

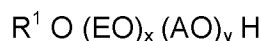


20

worin bedeuten

- R^1 ein z-wertiger Alkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen
 (EO) Ethylenoxyrest
 25 (AO) Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen
 x eine Zahl von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10
 y eine Zahl von 0,5 bis 10, insbesondere 4 bis 8
 z eine Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3.

- 30 Die Erfindung betrifft weiterhin neue Verbindungen II der Formel



worin bedeuten

35

- R^1 2-Methylbutyl oder 3-Methylbutyl
 (EO) Ethylenoxyrest
 (AO) Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen
 x eine Zahl von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10
 40 y eine Zahl von 0 bis 10, insbesondere 4 bis 8
 z eine Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3

In bevorzugten Verbindungen der Formel II sind mindestens genauso viele EO-Einheiten wie PO-Einheiten vorhanden. Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind in folgender Tabelle angegeben:

5

Verbindung	R ¹	x	y
II.1	2-Methylbutyl	5,5	5,5
II.2	2-Methylbutyl	5,0	6,0

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verhältnis x zu y in der Verbindung der Formel I und II gleich oder kleiner als 1.

- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel II besonders bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel I.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten

- 15 in Formel I: R¹ Pentylrest, vorzugsweise
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (3-Methylbutyl) und
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$ (2-Methylbutyl), insbesondere wenigstens
 10 % 3-Methylbutyl-
- 20 in Formeln I und II: AO Propylenoxy, Butylenoxy und Pentylenoxy oder Gemische davon.

- Bei den Verbindungen der Formel I und II können die wiederkehrenden Einheiten (EO) und (AO) als Block oder statistisch verteilt (Random) vorliegen. In einer bevorzugten
- 25 Ausführungsform liegen sie statistisch verteilt vor. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei statistischer Verteilung der wiederkehrenden Einheiten (AO) und (EO) die Viskosität der Verbindungen weitgehend temperaturunabhängig ist. Insbesondere bei statistischer Verteilung der wiederkehrenden Einheiten (EO) und (AO) zeichnen sich die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I durch einen
- 30 Viskositätsindex in einer Slurry mit 40 Gew.-% Siliziumcarbid des Typs Carborex F 800 PV der Firma Washington Mills AS, NO-7300 Orkanger, Norway, von maximal 45 %, bevorzugt kleiner als 30 %, insbesondere kleiner als 20 % auf, wobei der Viskositätsindex wie folgt definiert ist: Der Viskositätsindex im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet die prozentuale Abnahme der Viskosität der Verbindungen der Formel I bei
- 35 50 °C verglichen mit der Viskosität bei 30 °C. Die Viskosität ist hierbei die dynamische Viskosität (Brookfield, Spindel V-73) bestimmt gemäß DIN EN 12092.

Die erfindungsgemäßen Trägerflüssigkeiten können nicht nur eine Verbindung der Formel I sondern auch Mischungen von Verbindungen der Formel I enthalten.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel I an sich ist bekannt, siehe z. B. Nonionic Surfactants, edited by Martin J. Schick, Volume 2, Chapter 4 (Marcel Dekker, Inc., New York 1967). Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel II kann in analoger Weise erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten, aus der Verbindung der Formel I. Das Molekulargewicht der Verbindung der Formel I beträgt vorzugsweise von 200 bis 1200 g/mol. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I Alkylalkohole auf Basis von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Copolymeren aus Ethylen- und Propylenoxiden enthalten, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 200 bis 800 g/mol. Zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I enthält die Schneidflüssigkeit im Einsatz zum Sägen Abrasiva, insbesondere Schneidkörner.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten, mit wenigstens einem weiteren Additiv kombiniert, insbesondere mit wenigstens einem

Mono-, Oligo- oder Polyalkylenglykol
Netzmittel,
Verdicker,
Dispergiermittel,
Korrosionsinhibitor,
Komplexbildner und/oder
sonstigen Additiven wie Scaleinhibitoren
unter Bildung einer Trägerflüssigkeit (carrier fluid).

Vorzugsweise wird auf 100 Gewichtsteile der Verbindung I wenigstens eines der folgenden Additive zu folgenden Gewichtsteilen dazugegeben:

Alkylenglykole: **10 bis 90**, insbesondere **20 bis 60** Gewichtsteile
Netzmittel: **1 bis 100**, insbesondere **10 bis 40** Gewichtsteile
Verdicker: **0,5 bis 20**, insbesondere **1 bis 10** Gewichtsteile
Dispergiermittel: **0,1 bis 20**, insbesondere **0,5 bis 10** Gewichtsteile
Korrosionsinhibitor: **0,1 bis 10**, insbesondere **0,1 bis 3** Gewichtsteile
Komplexbildner: **0,1 bis 10**, insbesondere **1 bis 5** Gewichtsteile

Sonstige Additive: **0,05** bis **10**, insbesondere **0,1** bis **5** Gewichtsteile

Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, maximal 10, vorzugsweise maximal 5, insbesondere
5 weniger als 1 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Additive werden im Folgenden angegeben:

Netzmittel

10

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können weitere Netzmittel eingesetzt werden, insbesondere

- (1) Poly(oxyalkylen)derivate von
 - 15 a) Sorbitanestern, z. B. Poly(oxyethylen)sorbitanmonolaurat, Poly(oxyethylen)sorbitanmonooleat, (Poly(oxyethylen)sorbitantri-oleat)
 - b) Fettaminen, z. B. Talgaminooxyethylate, Soyaaminooxyethylate,
 - c) Rizinusöl, z.B. Rizinusöloxyethylate,
 - d) Alkanolamide, z. B. Kokosnussölalkanolamidoxyethylate
 - 20 e) Fettsäuren, z. B. Ölsäureoxyethylate, Laurinsäureoxyethylate, Palmetinsäureoxyethylate
 - f) Fettsäurealkohole
 - g) Lineare Alkoholoxyethylate, Nonylphenoloxyethylate, Octylphenoloxyethylate
- 25 (2) hydrophile Polydimethylsiloxane
 - a) mit wenigstens einer Carbonylendgruppe substituiertes Poly(dimethyl)siloxan, Poly(dimethylsiloxan)copolymere
 - c) Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(propylenoxid)-b-poly(ethylenoxid)-copolymere
 - d) Polyquarternäre(dimethylsiloxan)-copolymere
 - 30 (3) Fettimidazoline
 - (4) Fettsäureester von
 - a) Phosphaten
 - 35 b) Sorbitanen
 - c) Glycerinverbindungen, z. B. Glycerylmonooleat, Glyceryldioleat, Glyceryltri-oleat, Dilaurat
 - e) Sulphobernsteinsäure
 - 40 (5) Quarternäre Verbindungen, z. B.

quaternäres Ammoniumethosulfat.

Weitere geeignete nicht ionische, kationische, anionische oder amphotere Netzmittel sind insbesondere

5

- alkoxylierte C₄- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Diese können mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Als Netzmittel einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines der vorstehend genannten Alkylenoxide addiert enthalten. Hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer oder blockweiser Verteilung enthalten. Die nichtionischen Netzmittel enthalten pro Mol Alkohol im allgemeinen 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des bei der Herstellung verwendeten Alkoxylierungskatalysators, des Herstellungsverfahrens und der Aufarbeitung weisen die Alkoxylate eine breite oder enge Alkylenoxid-Homologenverteilung auf;
- Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C₆- bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten Sorbitanalkanoate, auch alkoxyliert;
- N-Alkylglucamide, Fettsäurealkoxylate, Fettsäureaminalkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate, alkoxyliert, Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobuten-Ethoxylate, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivate, gegebenenfalls alkoxylierte Monoglyceride, Glycerinmonostearate, Sorbitanester sowie Bisglyceride.

30

Besonders geeignete nichtionische Netzmittel sind Alkylalkoxylate oder Gemische von Alkylalkoxylaten, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 363, DE-A 102 43 361, DE-A 102 43 360, DE-A 102 43 365, DE-A 102 43 366, DE-A 102 43 362 oder in DE-A 43 25 237 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um Alkoxylierungsprodukte, die durch Umsetzung von Alkanolen mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren erhalten wurden oder um Gemische von Alkoxylierungsprodukten. Besonders geeignete Starteralkohole sind die sogenannten Guerbet-Alkohole, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol und Butyloktanol. Besonders bevorzugt ist Propylheptanol. Bevorzugte Alkylenoxide sind Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei Alkylalkoxylate mit direkter Anbindung eines bevorzugt kurzen

40

Polypropylenoxiblocks an den Starteralkohol, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 365 beschrieben sind, insbesondere aufgrund ihres geringen Restalkoholgehalts und ihrer guten biologischen Abbaubarkeit bevorzugt sind.

- 5 Eine bevorzugte Klasse geeigneter nichtionischer Netzmittel sind die Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (NI)



- 10 mit der Bedeutung

R^1 mindestens einfach verzweigtes C_{4-22} -Alkyl oder -Alkylphenol,

R^2 C_{3-4} -Alkyl

R^5 C_{1-4} -Alkyl

- 15 R^6 Methyl oder Ethyl

n mittlerer Wert von 1 bis 50

m mittlerer Wert von 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 20

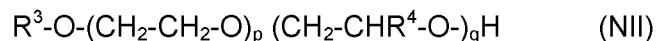
r mittlerer Wert von 0 bis 50

s mittlerer Wert von 0 bis 50,

- 20 wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R^5 Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat.

- Ferner kann es sich um ein Gemisch aus 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines vorstehenden Alkoholalkoxylats und 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem R^1
- 25 jedoch ein unverzweigter Alkylrest mit gleicher Kohlenstoffzahl ist, handeln.

Ferner kann es sich um Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (NII)



- 30

mit der Bedeutung

R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{4-22} -Alkyl oder -Alkylphenol,

R^4 C_{3-4} -Alkyl

- 35 p mittlerer Wert von 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 15

q mittlerer Wert von 0,5 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 4, bevorzugter 0,5 bis 2

handeln.

Ferner kann es sich um ein Gemisch aus 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines verzweigten Alkoholalkoxylats (NII), wie es unmittelbar vorstehend beschrieben ist, und 5 bis 95 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem anstelle eines verzweigten Alkylrestes jedoch ein unverzweigter Alkylrest vorliegt.

5

In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NI) ist R^2 vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl.

10 Vorzugsweise weist in den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NII) n einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders bevorzugt 6 bis 12, insbesondere 7 bis 10 auf.

Bevorzugt weist m einen mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf.

15 Der Rest R^1 ist vorzugsweise C_{8-15} -, besonders bevorzugt C_{8-13} -, insbesondere C_{8-12} -Alkylrest, der mindestens einfach verzweigt ist. Es können auch mehrere Verzweigungen vorliegen.

R^5 ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.

20 R^6 ist vorzugsweise Ethyl.

In den Gemischen liegen Verbindungen mit unverzweigten und mit verzweigten Alkoholresten R^1 vor. Dies ist beispielsweise der Fall bei Oxoalkoholen, die einen Anteil an linearen und einen Anteil an verzweigten Alkoholketten aufweisen. Beispielsweise
25 weist ein $C_{13/15}$ -Oxoalkohol häufig etwa 60 Gew.-% vollständig linearer Alkoholketten, daneben aber auch etwa 40 Gew.-% α -Methyl-verzweigte und $C_{\geq 2}$ -verzweigte Alkoholketten auf.

In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NII) ist R^3 vorzugsweise ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-15} -Alkylrest, besonders bevorzugt ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-13} -Alkylrest und insbesondere ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-12} -Alkylrest. R^4 ist vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl. p weist vorzugsweise einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders bevorzugt einen mittleren Wert von 6 bis 12 und insbesondere einen mittleren Wert von 7 bis 10 auf. q weist vorzugsweise einen
30 mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf.

Entsprechend den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NI) können auch die Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (NII) als Gemische mit unverzweigten und verzweigten Alkoholresten vorliegen.

40

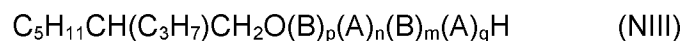
Als den Alkoholalkoxylaten zugrunde liegende Alkoholkomponenten kommen nicht nur reine Alkanole in Betracht, sondern auch homologe Mischungen mit einem Bereich von Kohlenstoffatomen. Beispiele sind C_{8/10}-Alkanole, C_{10/12}-Alkanole, C_{13/15}-Alkanole, C_{12/15}-Alkanole. Auch Gemische mehrerer Alkanole sind möglich.

5

Die vorstehenden erfindungsgemäßen Alkanolalkoxylate oder Gemische werden vorzugsweise hergestellt durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel R¹-OH bzw. R³-OH oder Gemischen entsprechender verzweigter und unverzweigter Alkohole, gegebenenfalls zuerst mit C₃₋₆-Alkylenoxid, sodann mit Ethylenoxid und nachfolgend
 10 gegebenenfalls mit C₃₋₄-Alkylenoxid und sodann mit einem entsprechenden C₅₋₆-Alkylenoxid. Die Alkoxylierungen werden dabei vorzugsweise in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren durchgeführt. Dabei werden insbesondere basische Katalysatoren wie Kaliumhydroxid eingesetzt. Durch spezielle Alkoxylierungskatalysatoren wie modifizierte Bentonite oder Hydrotalcite, wie sie beispielsweise in WO 95/04024
 15 beschrieben sind, kann die statistische Verteilung der Mengen der eingebauten Alkylenoxide stark eingeeengt werden, so daß man „Narrow-Range“-Alkoxylate erhält.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (NIII)

20



mit der Bedeutung

25

A Ethylenoxy

B jeweils unabhängig C₃₋₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

30

wobei Gruppen A und B in Form von Blöcken in der angegebenen Reihenfolge vorliegen,

p Zahl von 0 bis 10

35

n Zahl größer 0 bis 20,

m Zahl größer 0 bis 20

q Zahl größer 0 bis 10

40

$p + n + m + q$ mindestens 1

wobei

- 5 70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
- 1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat,

10 im Gemisch vorliegen.

In der allgemeinen Formel (NIII) bedeutet p eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere 0 bis 3. Sofern Blöcke $(B)_p$ vorliegen, ist p vorzugsweise eine Zahl von 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3.

15

In der allgemeinen Formel (NIII) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0,25 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 7, m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6. B ist vorzugsweise Propylenoxy und/oder Butylenoxy, speziell Propylenoxy an beiden Positionen.

20

q ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3.

25 Die Summe $p + n + m + q$ ist mindestens 1, vorzugsweise 3 bis 25, besonders bevorzugt 5 bis 15, insbesondere 7 bis 13.

In den Alkoxylaten liegen vorzugsweise 3 oder 4 Alkylenoxidblöcke vor. Gemäß einer Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten, daran anschließend Propylenoxid-Einheiten und daran anschließend

30 Ethylenoxy-Einheiten vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten, so dann Ethylenoxy-Einheiten, so dann Propylenoxy-Einheiten und abschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Anstelle der Propylenoxy-Einheiten können auch die anderen angegebenen Alkylenoxy-Einheiten vorliegen.

35

p, n, m und q bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxylate ergibt. Daher können p, n, m, q auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. Durch die Auswahl geeigneter

40

ter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden.

Die Alkoxyat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrunde liegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

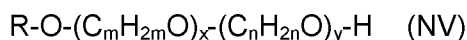
Des Weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des Weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

In der allgemeinen Formel (NIII) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxyaten um Gemische, wobei

- 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
- 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

Ferner kann es sich auch um blockförmige iso-Tridecanolalkoxyate der allgemeinen Formel (NV) handeln



in der

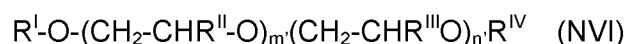
R einen iso-Tridecylrest bezeichnet,

m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4 steht oder
 m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2 steht und
 x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten,
 wobei im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variable x größer oder gleich y ist.

- 5 Diese blockförmigen iso-Tridecanolalkoxylate sind beispielsweise in der DE 196 21 843 A1 beschrieben.

- Eine andere geeignete Niotensidmittelklasse sind endgruppenverschlossene Alkoholalkoxylate, insbesondere von zuvor genannten Alkoholalkoxylaten. In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um die entsprechenden endgruppenverschlossenen Alkoholalkoxylate der Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formeln (NI), (NII), (NIII) und (NV). Der Endgruppenverschluss kann beispielsweise mit Dialkylsulfat, C₁₋₁₀-Alkylhalogenide, C₁₋₁₀-Phenylhalogenide, vorzugsweise -chloride, -bromide, besonders bevorzugt Cyclohexylchlorid, Cyclohexylbromid, Phenylchlorid oder Phenylbromid erfolgen.

- Beispiele für endgruppenverschlossene Alkoxylate sind auch in der DE-OS 37 26 121 beschrieben, deren gesamte diesbezügliche Offenbarung in die vorliegende Erfindung durch Bezugnahme eingeschlossen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen diese Alkoholalkoxylate die allgemeine Struktur (NVI) auf,



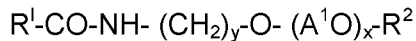
auf, in der

- 25 R^I Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl,
 R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R^{IV} C₁-C₁₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, oder Cyclohexyl- oder Phenyl-,
 30 m' und n' gleich oder verschieden und größer oder gleich 0 sind,
 mit der Maßgabe, dass die Summe von m' und n' 3 bis 300 beträgt.

- Eine andere Klasse nichtionischer Netzmittel sind Alkylpolyglucoside mit vorzugsweise 6 bis 22, besonders bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten im Allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

- Weitere in Betracht kommende nichtionische Netzmittel sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel

40



in der

5

R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

A^1 für C_2 - bis C_4 -Alkylen steht,

y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

10 x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel $H_2N\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_3\text{-C}_4\text{H}_9$ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel $H_2N\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C_8 - bis C_{18} -Fettsäuremethylestern.

15

Weiterhin eignen sich als nichtionische Netzmittel noch Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

20

Weiterhin eignen sich als nichtionische Netzmittel noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF SE bzw. BASF Corp.). In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um Dreiblockcopolymere mit Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen-Blöcken und einem Molekulargewicht von 4.000 bis 16.000, wobei der Gewichtsanteil der Polyethylenblöcke 55 bis 90 %, bezogen auf das Dreiblockcopolymer, beträgt. Besonders bevorzugt sind Dreiblockcopolymere mit einem Molekulargewicht von mehr als 8000 und einem Polyethylengehalt von 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Dreiblockcopolymer. Diese bevorzugten Dreiblockcopolymere sind insbesondere unter den Bezeichnungen Pluronic F127, Pluronic F108 und Pluronic F98, jeweils von der BASF Corp., kommerziell erhältlich und in der WO 01/47472 A2 beschrieben, dessen gesamte diesbezügliche Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Erfindung eingeschlossen ist.

25

30

35

Darüber hinaus können bevorzugt auch einseitig oder zweiseitig verschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid verwendet werden. Einen einseitigen Verschluss erreicht man beispielsweise dadurch, dass man als Ausgangsverbindung zur Umsetzung mit einem Alkylenoxid einen Alkohol, insbesondere

40

einen C₁₋₂₂-Alkylalkohol, beispielsweise Methanol verwendet. Darüber hinaus kann man – beispielsweise den zweiseitigen Endgruppenverschluss – durch Umsetzung des freien Blockcopolymers mit Dialkylsulfat, C₁₋₁₀-Alkylhalogenide, C₁₋₁₀-Phenylhalogenide, vorzugsweise -chloride, -bromide, besonders bevorzugt Cyclohexylchlorid, Cyclohexylbromid, Phenylchlorid oder Phenylbromid bewirken.

Man kann zusätzlich einzelne nichtionische Netzmittel oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Netzmittel aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₄- bis C₂₂-Alkohole. Alternativ kann man aber auch Netzmittelmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

Die Konzentration an nichtionischem Netzmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann in Abhängigkeit der Laugereibedingungen, insbesondere in Abhängigkeit des zu laugenden Materials, variieren.

Geeignete anionische Netzmittel sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von gesättigten und/oder ungesättigten C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Netzmittel sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate („LAS“), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

25 **Verdicker**

Verdicker sind Verbindungen, die die Viskosität der chemischen Zusammensetzung erhöhen. Nichteinschränkende Beispiele sind z. B. in der WO 2009/090169 A1 angegeben: Polyacrylate und hydrophob modifizierte Polyacrylate. Der Vorteil der Verwendung von Verdickern liegt darin, dass Flüssigkeiten mit höherer Viskosität auf geneigten oder vertikalen Oberflächen eine höhere Verweilzeit aufweisen als Flüssigkeiten mit niedrigerer Viskosität. Dies erhöht die Wechselwirkungszeit zwischen Zusammensetzung und Oberfläche.

Weitere besonders geeignete Verdicker sind beispielsweise Bentonit, Xanthan und Zellulose sowie Zellulosederivate, insbesondere Zelluloseether und Zelluloseester, insbesondere Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose. Weitere Beispiele für Verdicker sind Polyacrylamide, Polyether oder assoziative Polyurethan-Verdicker, Polyvinylalkohole und Polyvinylpyrrolidone.

Dispergiermittel/Scale Inhibitoren

5

Darüber hinaus kann erfindungsgemäß zusätzlich mindestens ein Dispergiermittel, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzen von Naphthalinsulfonsäuren, Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Polycarboxylaten, verwendet werden. Entsprechende

10 Dispergiermittel sind beispielsweise unter den Handelsnamen Tamol[®], Sokalan[®] und Nokal[®] von der BASF SE sowie unter dem Handelsnamen Solsperse[®] von Lubrizol kommerziell erhältlich. Diese Dispergiermittel können gegebenenfalls auch als Scaleinhibitoren (Belagsverhinderer) wirken, da diese das sich im alkalischen Medium bildende Calciumcarbonat CaCO_3 dispergieren und so beispielsweise ein Verstopfen

15 von Düsen oder eine Belagsbildung in Rohrleitungen verhindern. Unabhängig hiervon kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen weiteren Scaleinhibitor enthalten. Geeignete Scaleinhibitoren sind beispielsweise in der WO 04/099092 beschrieben, welche (Meth)acrylsäurecopolymere beschreibt, die

- 20 (a) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (b) 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, mindestens einer an das Grundgerüst gebundenen und/oder in das
- 25 Grundgerüst eingebundenen (bzw. eingebundener) Einheit ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten und
- (c) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren umfassen,
- 30 wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind.

35 Die gemäß WO 04/099092 vorgesehenen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des sulfongruppenhaltigen Polymers von 1.000 bis 20.000 g/mol auf und können vorzugsweise durch folgende Verfahrensschritte hergestellt werden:

- 40 (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Isopropanol und gegebenenfalls Wasser, wobei ein Polymer I resultiert, und

- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.

Als weitere geeignete Scaleinhibitoren sind beispielsweise zu nennen:

- 5 - Polycarbonsäurehalbamide, die durch Umsetzung von Anhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen erhältlich sind (gemäß DE 195 48 318),
- Vinylmilchsäure und/oder Isopropenylmilchsäure (gemäß DE 197 195 16),
- Homopolymerisaten der Acrylsäure (gemäß US-A-3 756 257),
- 10 - Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäure und Vinylmilchsäure und/oder Isopropenylmilchsäure,
- Copolymerisate aus Styrol und Vinylmilchsäure,
- Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure,
- Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate, erhältlich durch
- 15 radikalisch initiierte Pfropfpolymerisation von
 - (I) mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren auf
 - (II) Polymerisaten einer Molmasse von 200 bis 5000 g/mol von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden,
 - (III) wobei man auf 100 Gewichtsteile der Pfropfgrundlage (II) 5 bis 2000 Ge-
- 20 wichtsteile (I) einsetzt (DE 195 03 546),
- gegebenenfalls hydrolysierte Polymaleinsäureanhydride und ihre Salze (gemäß US-A-3 810 834, GB-A-1 454 657 und EP-A-0 261 589),
- Iminodisuccinate (gemäß DE 101 02 209),
- Formulierungen, enthaltend Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure
- 25 (EDTA) und/oder Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) (gemäß US 5,366,016),
- Phosphonate,
- Polyacrylate,
- Polyasparaginsäuren bzw. gemäß DE-A-44 34 463 modifizierte
- 30 Polyasparaginsäuren,
- Polyasparaginsäureimide,
- Hydroxamsäure-, Hydroxamsäureether- und/oder Hydrazidgruppen enthaltende Polymere (gemäß DE 44 27 630),
- gegebenenfalls hydrolysierte Polymerisate des Maleinimids (gemäß DE 43 42
- 35 930),
- Naphtylaminpolycarboxylate (gemäß EP 0 538 969),
- Oxaalkanpolyphosphonsäuren (gemäß EP 330 075),
- Polyhydroxyalkan-amino-bis-methylenphosphonsäuren (gemäß DE 40 16 753) und
- 40 - oxidierte Polyglucosane (gemäß DE 43 30 339).

Besonders bevorzugte Dispersionsmittel sind Polyacrylsäure, beispielsweise die Sokalan® Typen der BASF SE sowie Polyasparaginsäuren, insbesondere β -Polyasparaginsäuren, mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 10000 g/mol. Bevorzugt als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind die in der EP 2 083 067 A1 angegebenen Acrylsäure-Homopolymere. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 50000, besonders bevorzugt 1500 bis 20000 auf. Als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen besonders geeignete Homopolymere der Acrylsäure sind die Sokalan® PA Marken der BASF SE.

Geeignete polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind auch Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451 508 und EP-A 396 303 beschrieben sind.

Bevorzugt als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind weiter Copolymere, die als Monomer A) wenigstens eine ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäureanhydrid oder ein Salz davon sowie wenigstens ein Comonomer B) einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt ist das Monomer A) ausgewählt unter C_3 - C_{10} -Monocarbonsäuren, Salzen von C_3 - C_{10} -Monocarbonsäuren, C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, Anhydriden von C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, Salzen von C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren und Mischungen davon. Monomere A) in Salzform werden vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere der Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze oder der Ammoniumsalze, eingesetzt. Die Monomere A) können jeweils ganz oder teilweise in Anhydridform vorliegen. Selbstverständlich können auch Mischungen der Monomere A) eingesetzt werden.

Die Monomere (A) sind vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäure und Mischungen davon. Besonders bevorzugte Monomere (A) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Mischungen davon. Diese Copolymere enthalten vorzugsweise wenigstens ein Monomer A) in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

Korrosionsinhibitoren

Als Korrosionsinhibitoren wirken die z. B. in der WO 2008/071582 A1 angegebenen Mittel, z. B. Carbonsäuren. Diese können geradkettig oder verzweigt sein. Gemische

verschiedener Carbonsäuren können besonders bevorzugt sein. Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und Isodecansäure sind besonders bevorzugte Carbonsäuren. Da Korrosionsschutzemulsionen häufig neutral bis schwach alkalisch sind, kann es vorteilhaft sein, die Carbonsäuren zumindest teilweise in neutralisierter Form, also als Salz zu verwenden. Zur Neutralisation eignen sich insbesondere Natrium- und/oder Kalilauge, ebenso wie Alkanolamine. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Mono- und/oder Trialkanolaminen. Die Verwendung von Dialkanolaminen ist wegen der Gefahr der Bildung von Nitrosaminen weniger bevorzugt. Gleichwohl können auch Dialkanolamine allein oder zusammen mit Mono- und/oder Trialkanolaminen zur Neutralisation verwendet werden.

Geeignete Korrosionsinhibitoren sind insbesondere:

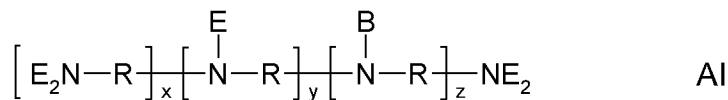
- 15 aliphatische Carbonsäureamide mit 14 bis 36 C-Atomen, beispielsweise Myristinsäureamid, Palmetinsäureamid und Oleinsäureamid; Alkenylsuccinamide mit 6 bis 36 C-Atomen, beispielsweise Octenylsuccinamid, Dodecenylsuccinamid; Mercatobenzothiazole.
- 20 Besonders bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind Alkylenoxidadukte mit aliphatischen Aminen besonders bevorzugt, insbesondere Triethanolamin und Ethylendiaminadukte mit 2 bis 8 Mol-% Propylenoxid.

Komplexbildner

- 25 Komplexbildner sind Verbindungen, die Kationen binden. Typische Beispiele sind: EDTA (N,N,N',N'-Ethylendiamintetraessigsäure), NTA (N,N,N-Nitrietriessigsäure), MGDA (2-Methyl-glycin-N,N-diessigsäure), GLDA (Glutaminsäurediacetat), ASDA (Asparaginsäurediacetat), IDS (Iminodisuccinat), HEIDA (Hydroxyethylimindiacetat),
- 30 EDDS (Ethylendiamindisuccinat), Zitronensäure, Oxo-Dibernsteinsäure und Butantetracarbonsäure bzw. deren vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Ammoniumsalze.

Sonstige Additive

- 35 Weitere geeignete Additive sind beispielsweise Haftvermittler. Geeignete Haftvermittler sind beispielsweise die in der WO 2006/108856 A2 angegebenen amphiphilen wasserlöslichen alkoxylierten Polyalkylenimine der allgemeinen Formel AI

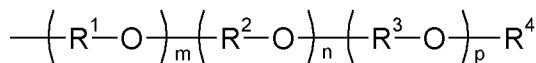


in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

5

- R gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte C2-C6-Alkylreste;
 B eine Verzweigung;
 E eine Alkylenoxyeinheit der Formel

10



15

- R1 1,2-Propylen, 1,2-Butylen und/oder 1,2-Isobutylen;
 R2 Ethylen;
 R3 1,2-Propylen;

R4 gleiche oder verschiedene Reste: Wasserstoff; C1-C4-Alkyl;

x, y, z jeweils eine Zahl von 2 bis 150, wobei die Summe x+y+z eine Zahl von Alkylenimineinheiten bedeutet, die einem mittleren Molekulargewicht Mw des Polyalkylenimins vor der Alkoxylierung von 300 bis 10 000 entspricht;

m eine rationale Zahl von 0 bis 2;

20

n eine rationale Zahl von 6 bis 18;

p eine rationale Zahl von 3 bis 12, wobei $0,8 \leq n/p \leq 1,0$ (x+y+z)^{1/2} ist.

25

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Slurry aus der Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, Abrasiva, insbesondere Schleif- und/oder Schneidkörnern, und gegebenenfalls Additiven.

30

Es können die üblichen Abrasiva, insbesondere Schleif- und/oder Schneidkörner, verwendet werden, beispielsweise Metall-, Metall- oder Halbmetall-, Carbid-, Nitrid-, Oxid-, Borid- oder Diamantkörner. Besonders bevorzugte Schneidkörner sind Carbid- und Borid-, insbesondere Silicium-Carbid (SiC)-Körner. Die Schneidkörner haben in Abhängigkeit von den Materialien und den zu schneidenden Wafern vorzugsweise eine angepasste Geometrie, eine bevorzugte Teilchengröße liegt zwischen 0,5 bis 50 µm. Die Schneidkörner können in heterodisperser oder homodisperser Form vorliegen. Die Schneidkörner sind in der Schneidflüssigkeitszusammensetzung vorzugsweise in einer

35

Konzentration von 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 50 Gew.-% enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, einen Kontaktwinkel gegenüber V2A Stahl von 5 bis 40°, insbesondere von 10 bis 30° auf. Der Kontaktwinkel wird hierbei bestimmt bei 25 °C auf einer Stahlplatte aus V2A-Stahl, dessen Oberfläche mit Wasser und Aceton gespült wurde.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform führen die erfindungsgemäßen Trägerflüssigkeiten, insbesondere Schneidflüssigkeiten, auf einer Waage der Bezeichnung MDD2, Firma Hermann Reichert Maschinenbau, Heidenhof Backnang, bei einer Belastung von 300 N und einer Laufstrecke von 110 m und zweimaliger Versuchswiederholung im Mittel zu einer Gewichtsabnahme von maximal 20 bis 60 mg in einer Minute an einem Edelstahlzylinder der Bezeichnung M1M6/05R, Torrington mit einem Durchmesser von 12 mm.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nehmen die erfindungsgemäßen Trägerflüssigkeiten, insbesondere Schneidflüssigkeiten, nach einer Lagerung in einem CO₂-Inkubator des Typs Heraeus BBD 6220, bei 38 °C und 78 % relativer Luftfeuchtigkeit maximal 30, vorzugsweise maximal 15 % Wasser nach einer Zeit von 10 Stunden auf. Zur Lagerung werden jeweils 1g Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, in Petrischalen eines inneren Durchmessers von 60mm eingesetzt. Es wird jeweils der Mittelwert einer Doppelbestimmung ermittelt. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform steigt diese Wasseraufnahme auch bei weiterer Exposition nicht mehr.

Eine Slurry aus einer erfindungsgemäßen Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, und aus 40 Gew.-% der im Folgenden angegebenen Abrasiva, insbesondere Schleif- und/oder Schneidkörnern, hat vorzugsweise eine Viskosität, gemessen bei 30 °C mit einer Brookfield LVDV-III Ultravorrichtung (Spindle V-73), von 140 bis 200 mPas, insbesondere von 150 bis 190 mPas, wobei als Siliciumcarbidkörner des Typs Carborex BWF 800 PV der Firma Washington Mills verwendet werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Schneiden von Wafern aus insbesondere anorganischen Halbleitern, wie Siliciumbarren oder Siliciumblöcken, mit einer Drahtsäge unter Verwendung einer Slurry auf Basis der erfindungsgemäßen Schneidflüssigkeit und von Schneidkörnern.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Schleifen oder Polieren von Werkstoffen aus beispielsweise Siliciumbarren oder -blöcken durch beispielsweise chemisch-mechanisches Polieren (CMP) oder zum Schleifen von Kunststoffen, insbeson-

dere für Linsen, unter Verwendung von Abrasiva, die in einer erfindungsgemäß zu verwendenden Trägerflüssigkeit dispergiert sind.

Vorteile

5

Die erfindungsgemäße Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit und das erfindungsgemäße Verfahren zum Schneiden eignet sich insbesondere für das Sägen von Barren, Blöcken oder Zylindern (Ingots) aus mono- oder polykristallinen Silicium Einkristallen oder Polykristallen, GaAs, CdTe und anderen Halbleitern und Keramiken.

10

Die erfindungsgemäße Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, zeichnet sich dadurch aus, dass sie gering oder nicht schäumt, keine Additive benötigt, pH-neutral ist und nicht toxisch ist. Darüber hinaus enthält sie keine verdampfenden organischen Bestandteile. Weiterhin eignet sich die erfindungsgemäße Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, hervorragend zur Wiederaufbereitung durch chemisch-technische Nassaufarbeitung, beispielsweise gemäß der WO 02/40407 A1 und der EP 1 390 184 A1.

15

Beispiele:

20

Allgemeine Herstellvorschrift für Polyether

In einem wasserfreien, trockenen 1l Druckreaktor wurden jeweils 1-2mol des Starteralkohols vorgelegt und mit 0,2Gew% (bezogen auf Endprodukt) KOH versetzt und mit Stickstoff gespült. Der geschlossene Reaktor wurde dann über 30Min auf 130°C erwärmt und mit Stickstoff ein Überdruck von 1bar eingestellt. Anschließend wurden die in Tabelle 1 angegebenen molaren Mengen Propylenoxid (im Folgenden PO) und Ethylenoxid (im Folgenden EO) parallel (Random Fahrweise) oder nacheinander (Block Fahrweise) unter Rühren zudosiert. Bei der Blockfahrweise wurde nach PO Zugabe und Erreichen der Druckkonstanz vor der EO Zugabe mindesten ½ Stunde bei 130°C gerührt und der Druck auf 1bar eingestellt. Während der Reaktion wurde der Behälter auf 130°C thermostatisiert. Nach Erreichen der Druckkonstanz wurde noch ca. ½ Stunde nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf 80°C abgekühlt, der Reaktor entspannt und mit Stickstoff gespült, die zur Neutralisation der KOH berechnete Menge Eisessig zugegeben und ½ Stunde nachgerührt.

25

30

40

Die OH Zahl wurde nach DIN 51562, der Restalkohol mittels Gaschromatographie und die Farbzahl APHA nach EN 1557 (bei 23°C) bestimmt.

Tabelle 1: Beispiele und analytische Charakterisierung

Produkt	Chem. Zusammensetzung (PO bedeutet hier Propylenoxy, EO bedeutet hier Ethylenoxy)	OH -Zahl	Rest-Alkohol %	Farb-zahl
Pluriol® E 200	Polyethylenglykol 200	560	DEG 3	max30
C1	(3-Methyl-Butan-1-ol) + 1,6 PO + 8,3 EO Block Fahrweise	98,3	0,2	70
C2	(3-Methyl-Butan-1-ol) + 5,5 PO + 5,5 EO Random Fahrweise	87,0	< 0,1	25
C3	(3-Methyl-Butan-1-ol) + 6,0 PO + 5,0EO Random Fahrweise	85,7	< 0,1	20
C4	n-Butan-1-ol + 5,5 PO + 5,5 EO Random Fahrweise	90,4	< 0,1	30
C5	Methyldiglykol+8.8EO/ (3-Methyl-Butan-1-ol) + 1,5 PO + 7,0 EO in einem Gewichtsverhältnis von 6/4 Block Fahrweise	106,6/ 112,4	0,2/ <0,1	60/ 50
C6	Pluronic® PE 6200/ n-Pentanol +1,5 PO + 6 EO in einem Gewichtsverhältnis von 18/82 Block Fahrweise	112,4	0,1	30
C7	Plurafac® LF 401/ n-Pentanol + 1,5 PO + 6 EO in einem Gewichtsverhältnis von 3/7 Block Fahrweise	126,2	0,1	25
C8	n-Hexanol + 5,5 PO + 5,5 EO Random Fahrweise	84,0	< 0,1	20
II.1	2-Methylbutan-1-ol + 5,5 PO + 5,5 EO Random Fahrweise	85,2	< 0,1	20
II.2	2-Methylbutan-1-ol + 6,0 PO + 5,0 EO Random Fahrweise	86,1	< 0,1	15

- 5 Bei den in den Beispielen C6 und C7 zugesetzten Netzmitteln bzw. Alkylenglykolen Pluronic® PE 6200 bzw. Plurafac® LF 401 handelt es sich um Handelsprodukte der BASF SE, Ludwigshafen. Die angegebenen analytischen Daten beziehen sich auf die erfindungsgemäße Komponente Pentanol+1,5 PO + 6EO, Block Fahrweise.

Eigenschaften/ Bestimmung der kennzeichnenden Werte

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schneidflüssigkeiten sind in Tabelle 2 zusammen gefasst. Folgende Eigenschaften wurden bestimmt:

5

- Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme der Schneidflüssigkeiten wurde nach ihrer Lagerung in einem CO₂-Inkubator des Typs Heraeus BBD 6220, bei 38 °C und 78 % relativer Luftfeuchtigkeit nach einer Zeit von 10 Stunden bzw. 24 Stunden bestimmt. Zur Lagerung wurde jeweils 1g Schneidflüssigkeit in Petrischalen eines inneren Durchmessers von 60mm eingesetzt. Es wurde jeweils der Mittelwert einer Doppelbestimmung ermittelt. Die Wasseraufnahme wird jeweils in Gewichtsprozent Zunahme bezogen auf Einwaage angegeben.

15

- Slurry-Viskosität

Zur Bestimmung der Slurry-Viskosität wurde eine Mischung aus 60 Gewichtsprozent der Sägeflüssigkeit und 40 Gewichtsprozent SiC des Typs Carborex BW F 800 PV der Firma Washington Mills hergestellt und die Viskosität bei 30°C und ggf. 50°C mit einem Viskosimeter der Firma Brookfield, Modell LVDV-III Ultra (Spindel V-73) bestimmt. Die Slurry-Viskosität wird in mPas angegeben.

20

- Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel der Schneidflüssigkeiten wurde bei 25 °C eine Sekunde nach Tropfenaufgabe auf einer Stahlplatte aus V2A-Stahl bestimmt, dessen Oberfläche mit Wasser und Aceton gespült und anschließend an der Luft 1h getrocknet wurde. Zur Bestimmung wurde ein videogestütztes Hochgeschwindigkeits- Kontaktwinkelmessgerät der Firma Dataphysics Instruments GmbH, Raiffeisenstraße 34, Filderstadt eingesetzt.

Die Einheit des Kontaktwinkels wird in ° angegeben.

30

- Abrieb

Das Abriebverhalten wurde auf einer Rebverschleißwaage der Bezeichnung MDD2, Firma Hermann Reichert Maschinenbau, Heidenhof Backnang, bei einer Belastung von 300 N und einer Laufstrecke von 100 m in 54,5 sec. an einem Edelstahlzylinder der Bezeichnung M1M6/05R, Torrington mit einem Durchmesser von 12 mm bestimmt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Mittelwert der Gewichtsabnahme des Zylinders bestimmt. Die Gewichtsabnahme wird in mg angegeben.

40

Tabelle 2

Produkt	H ₂ O-Aufnahme 10h (24h) [%]	Viskosität [mPas] 30°C (50°C)	Kontaktwinkel [°]	Abrieb [mg]
Pluriol® E 200		203 (94)	41	70
C1	17,2 (18,2)	181 (85)	30	25
C2	5,7 (5,9)	160 (89)	23	32
C3	5,3 (5,3)	185 (161)	21	22
C4	6,6 (6,6)	155 (93)	23	28
C5	16,3 (24,3)	164 (77)	29	35
C6	5,5 (8,3)	175 (84)	28	29
C7	6,3 (8,2)	167 (84)	36	33
C8	5,3 (5,3)	198 (176)	34	38

- 5 Bei Pluriol® E 200 handelt es sich um ein Polyethylenglykol der mittleren Molmasse 200 der Firma BASF SE, Ludwigshafen. Das Beispiel repräsentiert den Stand der Technik und ist nicht erfindungsgemäß. Mit den Verbindungen II.1 und II.2 wurden vergleichbare Ergebnisse wie bei den Verbindungen C2 und C3 erhalten.

10 Praxisversuch

Auf einer Drahtsäge DS 265 der Firma Meyer Burger AG, Allmendstrasse 86, CH 3600 Thun wurden Sägeversuche an polykristallinen Siliciumblöcken unter Verwendung der Sägeflüssigkeiten C1 und C3 durchgeführt. Die Versuchsbedingungen dabei

15 waren:

Abmessungen der Wafer: 5"x 5", 150 µm

SiC Qualität: F 88, ds50 = 6,5 µm

Vorschubgeschwindigkeit: 0,6 mm/s

20 Drahtgeschwindigkeit: 14 m/s

Drahtdurchmesser: 120 µm

Drahtspannung: 20 N

Slurry Temperatur: 22°C

Zusammensetzung der Slurry: 60Gew.% Sägeflüssigkeit, 40Gew.% SiC

25

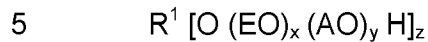
Im Vergleich zum in der Praxis üblicherweise verwendeten PEG 200 (Pluriol® E 200) wurden für die erfindungsgemäßen Schneidflüssigkeiten folgende Verbesserungen gefunden:

	Pluriol® E 200	C1	C3
Wasseraufnahme, [Gew.%]	3	<0,5	<0,5
Kraft je Draht in Vorschubrichtung, [N]	0,62	0,57	0,58
Kraft je Draht in Drahtrichtung, [N]	1,62	1,51	1,55
Leistungsaufnahme je Draht, [W] (ohne Maschinenanteil)	29.5	24,0	26,5
TTV, 5 Punkt-Auflage, [%] (total thickness variation of wafers)	12.5	11,8	10,5
Kritische Bruchspannung, [N/mm ²]	158	163	178

Ähnliche Verbesserungen wurden auch bei Verwendung der übrigen in Tabelle 1 angegebenen erfindungsgemäßen Produkte gefunden.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



worin bedeuten

- 10 R^1 ein z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen
 (EO) Ethylenoxyrest
 (AO) Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen
 x eine Zahl von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10
 y eine Zahl von 0 bis 10, insbesondere 4 bis 8
 z eine Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3

15

zur Herstellung von Trägerflüssigkeiten für Abrasiva, insbesondere Schneidflüssigkeiten, mit reduzierter Wasseraufnahme zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge.

- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I bedeuten

R^1 ein z-wertiger Alkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen, insbesondere Pentyl.

- 25 3. Verwendung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktwinkel der Schneidflüssigkeit auf V2A-Stahl bei 25 °C 25 bis 50° beträgt.

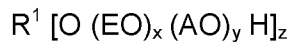
- 30 4. Verwendung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wafer ein Halbleiter, insbesondere Silizium, ist.

5. Verwendung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, in einem Slurry zusammen mit Schneidkörnern verwendet wird, wobei als Schneidkörner Metall-, Carbid-, Nitrid-, Metalloxid-, Borid- oder Diamantkörner verwendet werden.
- 35

6. Verwendung nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit,

während oder nach Abtragen des Werkstoffs, insbesondere nach dem Schneiden zur Trennung des erhaltenen Abriebs aufgearbeitet wird.

- 5 7. Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I



10 worin bedeuten

- | | | |
|----|-------|--|
| 10 | R^1 | ein z-wertiger Alkylrest mit 5 bis 10 C-Atomen |
| | (EO) | Ethylenoxyrest |
| | (AO) | Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen |
| | x | eine Zahl von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10 |
| 15 | y | eine Zahl von 0,5 bis 10, insbesondere 4 bis 8 |
| | z | eine Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3. |

- 20 8. Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Pentyl ist.
9. Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktwinkel der Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit auf V2A-Stahl bei 25 °C 25 bis 50° beträgt.
- 25 10. Verwendung einer Trägerflüssigkeit, insbesondere Schneidflüssigkeit, gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere beim Sägen von Wafern aus einem zu schneidenden Gegenstand insbesondere Halbleiter, insbesondere Silicium, mit einer Säge unter Verwendung von Schneidkörnern, insbesondere aus Siliciumcarbidkörnern.
- 30 11. Verwendung einer Trägerflüssigkeit gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Polieren von Werkstoffen, insbesondere zum Polieren von Wafern aus Silicium oder von Werkstoffen aus Kunststoffen, insbesondere für die Linsenherstellung.
- 35 12. Verfahren zum Schneiden von Wafern aus einem Gegenstand mit einer Säge unter Verwendung eines Slurries aus einer Schneidflüssigkeit und Schneidkörnern, insbesondere mit Schneidkörnern aus Metall, einem Carbid, Nitrid, Oxid, Borid, Korund oder Diamant, dadurch gekennzeichnet, dass die Schneidflüssigkeit eine Schneidflüssigkeit gemäß wenigstens einem der vorhergehenden An-
- 40

sprüche ist, die gegebenenfalls während oder nach Abtragen des Werkstoffs, insbesondere nach dem Schneiden, zur Trennung des erhaltenen Abriebs aufgearbeitet wird.

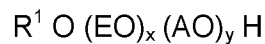
- 5 13. Verfahren zum Polieren von Werkstoffen, insbesondere aus Silicium oder Kunststoffen, unter Verwendung eines Slurries aus einer Trägerflüssigkeit und Abrasivstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägerflüssigkeit eine Trägerflüssigkeit gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche verwendet wird.

10

14. Wafer, insbesondere Siliciumwafer, erhalten gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche.

15

15. Verbindungen der Formel II



worin bedeuten

- 20 R^1 2-Methylbutyl oder 3-Methylbutyl und worin
(EO), (AO), x und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.