

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juni 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/058570 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C11D 1/62* (2006.01)      *C11D 3/43* (2006.01)  
*C11D 3/37* (2006.01)      *C11D 11/00* (2006.01)  
*C11D 1/835* (2006.01)    *C23G 1/14* (2006.01)  
*C11D 3/20* (2006.01)    *C23G 1/24* (2006.01)

Gerhard [DE/DE]; Hermann-Sonnet-Strasse 5, 75223  
Niefern-Öschelbronn (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009768

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. September 2005 (10.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 057 623.8  
29. November 2004 (29.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düssel-  
dorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEDRY, Bernd**  
[DE/DE]; Eichendorffstraße 11, 47906 Kempen (DE).  
**HEINZE, Andreas** [DE/DE]; Martin-Buber-Str. 38,  
40764 Langenfeld (DE). **OPITZ, Werner** [DE/DE];  
Virneburgstrasse 67, 40764 Langenfeld (DE). **REHM,**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL CLEANER CONTAINING POLYETHYLENIMINE

(54) Bezeichnung: METALLREINIGER MIT POLYETHYLENIMIN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous cleaning agent concentrate containing: a) water; b) glycol ether of general formula R-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>n</sub>-H, in which R represents an alkyl radical with 1 to 4 C atoms or a phenyl radical, and n represents a number ranging from 1 to 5 and/or non-ionic surfactants; c) polyethylenimine, and; d) cationic surfactants, and relates to the cleaning solution that can be obtained therefrom by dilution. The invention additionally relates to methods for cleaning metallic surfaces soiled by oils and/or greases, during which these surfaces are brought into contact with an aqueous cleaning solution that contains: b) glycol ether of general formula R-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>n</sub>-H, in which R represents an alkyl radical having 1 to 4 C atoms or a phenyl radical, and n represents a number ranging from 1 to 5; and/or non-ionic surfactants, and; c) polyethylenimine.

(57) Zusammenfassung: Wässriges Reinigungsmittelkonzentrat, enthaltend a) Wasser, b) Glykolether der allgemeinen Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>n</sub>-H, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten und/oder nichtionische Tenside sowie c) Polyethylenimin und d) Kationtenside, sowie die hieraus durch Verdünnen erhaltliche Reinigungslösung; Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen, wobei man die Oberflächen mit einer wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bringt, die b) Glykolether der allgemeinen Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O)<sub>n</sub>-H, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten und/oder nichtionische Tenside sowie c) Polyethylenimin enthält

WO 2006/058570 A1

„Metallreiniger mit Polyethylenimin“

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel (als Konzentrat und als Anwendungslösung) für harte, insbesondere metallische, Oberflächen. Es stellt damit einen sogenannten Industriereiniger, insbesondere einen sogenannten Neutralreiniger dar. Aufgrund seiner besonderen Kombination aus Niotensiden oder Glykolether und Polyethylenimin ist es schaumarm und kann daher bevorzugt als Spritzreiniger im gesamten anwendungstechnisch relevanten Temperaturbereich von etwa 15 bis etwa 80 °C eingesetzt werden. Weiterhin ist es demulgierend und daher leicht aufarbeitbar.

Derartige Industriereiniger werden hauptsächlich in der Automobilindustrie sowie deren Zulieferindustrien zur Reinigung und Passivierung vorwiegend in Spritzreinigungsanlagen verwendet. Sie eignen sich zur Zwischen- und Endreinigung spanlos sowie spangebend bearbeiteter Teile in Aggregate- und Montagewerken. Praktisch alle relevanten Materialien, wie Eisen und Stahl, Aluminium, Silumin, Kupfer, Messing, Zink und Kunststoffe, können behandelt werden und die Mehrzahl aller Kontaminationen auf organischer oder anorganischer Basis, wie Kühlschmierstoffe, Rostschutzöle, Bearbeitungsöle, Ziehhilfsmittel, Pigmente und leichter Metallabrieb, können entfernt werden. Derartige Reinigungsmittel können auch in üblichen Tauchverfahren Anwendung finden, jedoch ist deren Anwendung im Spritzverfahren üblicherweise bevorzugt.

Aus US 5 904 735 sind Waschmittelformulierungen (offensichtlich zur Textilwäsche) bekannt, die Tenside, Builder, Enzyme und 0,001 bis 5 Gew.-% Polyethylenimin enthalten. (Polyethylenimin wird im weiteren als PEI abgekürzt.) Die Verwendung von PEI in einem derartigen Waschmittel wird damit begründet, dass sich hierdurch die fleckentfernende Wirkung bleichmittelfreier Waschmittel verbessern lässt. Als Tenside kommt die gesamte Tensidpalette aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden, zwitterionischen Tensiden, ampholytischen Tensiden, kationischen Tensiden sowie deren Mischung in Betracht.

Das Dokument WO 95/03389 beschreibt ein Reinigungsmittel für technische Anwendungen, dessen besonderer Vorteil darin liegt, dass wenig polare Kunststoffoberflächen gut benetzt werden. Dies wird im wesentlichen durch die Verwendung von bestimmten

Aminosäuren bewirkt. Zusätzlich enthält dieses Mittel nichtionische Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der ethoxilierten und/oder der ethoxilierten und propoxilierten Fettalkohole.

Bei vielen technischen Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Reinigerlösung demulgierende Eigenschaften aufweist. Dies bedeutet, dass ölige Verunreinigungen von den zu entfettenden Flächen zwar sehr leicht abgelöst werden, dass diese Verunreinigungen jedoch in der wässrigen Reinigerlösung keine stabile Emulsion bilden, sondern - bei der Arbeitstemperatur oder gegebenenfalls nach Temperaturanpassung und/oder Verdünnung - als ölige Phase auf dem wässrigen Reiniger aufschwimmen. Die Ölphase kann dann leicht von der Reinigerlösung abgezogen werden, so dass sich die Standzeit des Reinigerbades beträchtlich verlängern lässt. Diese Eigenschaft ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders gewünscht. Auch Reinigerlösungen gemäß dem zitierten Dokument WO 95/03389 können diese Eigenschaft haben, wenn sie kationische Tenside, Betaine und/oder kationisch modifizierte Polymere in Mengen zwischen 0,01 und 3 Gew.-% enthalten. In diesem Dokument sind eine ganze Reihe derartiger kationischer oder zwitterionischer Verbindungen genannt, die für diesen Zweck eingesetzt werden können. Unter anderem werden protoniertes PEI oder methyliertes PEI genannt. Dabei sollen diese Polymere vergleichsweise hohe Molmassen im Bereich von 50 000 bis 50 000 000, vorzugsweise zwischen 75 000 und 5 000 000 aufweisen.

Aus EP-A-116 151 ist ein Verfahren zur Regenerierung von wässrigen Entfettungs- und Reinigungslösungen bekannt, bei dem man zur Emulsionsspaltung den gebrauchten und ölbeladenen Reinigerlösungen kationische Tenside oder kationisch modifizierte Polymere zusetzt. Diese sollen eine Spaltung der im Wasser vorliegenden Emulsionen bewirken. Die hier angegebene Auswahlliste für kationische Demulgatoren enthält u.a. protoniertes PEI. Auch diese sollen Molmassen aufweisen, wie sie in der vorstehend zitierten WO-Schrift angegeben sind. Nach dieser Lehre ist also das PEI nicht von vornherein in der Reinigungslösung und damit während des eigentlichen Reinigungsprozesses anwesend, sondern wird in einem getrennten Schritt zur Aufarbeitung der gebrauchten Reinigungslösung zugesetzt.

Aus WO 98/55578 sind schaumarme Reinigungsmittel für die technische Reinigung harter Oberflächen bekannt, die anstelle der sonst üblichen anionischen oder nichtionischen Tenside Glykoether der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$  enthalten, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich

von 1 bis 5 bedeuten. Zusätzlich enthält das hier beschriebene Reinigungsmittel Kationtenside, wobei das Gewichtsverhältnis der Glykolether zu den Kationtensiden zwischen 8 : 1 und 100 : 1 liegt. Ein Zusatz von PEI wird hier nicht erwähnt.

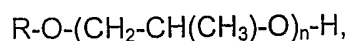
Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Reinigungsmittel und Reinigungsverfahren für feste technische Oberflächen, insbesondere für metallische Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise zum Korrosionsschutz oder aus vorhergegangenen Bearbeitungsschritten wie beispielsweise einer Umformung oder einer spanabhebenden Metallbearbeitung mit Ölen und/oder Fetten verschmutzt sind. Dieses Reinigungsmittel soll in der Anwendungslösung ausreichend schaumarm sein, um in Spritzverfahren eingesetzt zu werden, und gleichzeitig die weiter oben beschriebenen demulgierenden Eigenschaften aufweisen. Dabei muss Schaumarmut auch dann noch gewährleistet sein, wenn an den zu reinigenden Teilen Verunreinigungen anhaften, die schaumgebende Komponenten enthalten. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn die Teile mit Resten von Kühlschmierstoff-Emulsionen verunreinigt sind, die Emulgatoren enthalten. Weiterhin muss die Reinigungslösung trotz der auf diese Weise eingeschleppten Emulgatoren ihre demulgierenden Eigenschaften beibehalten. Da bei der Reinigung von Teilen Reste sehr unterschiedlicher Kühlschmierstoff-Emulsionen in die Reinigungslösung eingetragen werden können, müssen Schaumarmut und demulgierende Wirkung zuverlässig gegenüber einem breiten Spektrum emulgatorhaltiger Kühlschmierstoffe aufrecht erhalten werden. Weiterhin sollen die Komponenten des Reinigungsmittels möglichst wenige potentiell korrosiv wirkende Ionen (insbesondere Chloridionen) enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Reinigungsmittelkonzentrat sowie die hieraus herstellbare anwendungsfertige Reinigungslösung. In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen.

In ihrem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Wässriges Reinigungsmittelkonzentrat, enthaltend

a) Wasser,

b) Glykolether der allgemeinen Formel



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten

und/oder nichtionische Tenside

sowie

- c) Polyethylenimin und
- d) Kationtenside.

Als reinigungsaktive Komponente b) kann das Mittel also entweder die genannten Glykolether oder nichtionische Tenside oder eine Mischung hiervon enthalten. Sofern Glykolether eingesetzt werden sollen, sind hierfür die selben Glykolether geeignet, die in dem zitierten Dokument WO 98/55578 näher charakterisiert sind. Demnach sind Glykolether bevorzugt, bei denen n eine Zahl im Bereich von 1 bis 3 bedeutet. Beispiele hierfür sind: Tripropylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykol-n-butylether, Tripropylenglykol-n-butylether und Propylenglykol-Phenylether. Bevorzugt werden Tripropylenglykolmonomethylether und Tripropylenglykol-n-butylether.

Setzt man als Komponente b) nichtionische Tenside ein, so verwendet man vorzugsweise Ethoxylate, Propoxylate und/oder Ethoxylate/Propoxylate von Fettalkoholen. Fettalkohole sind Alkylalkohole mit 6 bis 22, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest. Die Alkylreste sind vorzugsweise linear, können jedoch auch verzweigt sein. Sie können gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Dabei können Fettalkoholalkoxylate mit nur einem einzigen Alkylrest verwendet werden oder solche mit unterschiedlichen Alkylresten, wie sie von den Fettsäuren in natürlich vorkommenden pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen abgeleitet sind. Der Alkoxylierungsgrad liegt in der Regel im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 20. Bevorzugt werden Propoxylate von Fettalkoholen, bei denen mindestens 50 % der Alkylreste einen ein- oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 18 C-Atomen darstellt. Vorzugsweise stellen mindestens 50 % der Alkylreste Oleylreste dar. Besonders bevorzugt sind Propoxylate von Fettalkoholen, bei denen mindestens 80 % der Alkylreste Oleylreste darstellen. Der Propoxylierungsgrad kann zwischen etwa 1,5 und etwa 6 liegen, vorzugsweise zwischen 1,5 und 3.

Die Komponente c), Polyethylenimin, ist von unterschiedlichen Herstellern unter verschiedenen Markennamen kommerziell erhältlich. Eine Übersicht über Markennamen und Lieferquellen sowie eine nähere Beschreibung von Polyethylenimin kann dem zitierten Dokument US 5 904 735, Spalte 16, Zeile 49 bis Spalte 18, Zeile 19 entnommen werden. Hierauf wird an dieser Stelle explizit verwiesen. Demnach sind Polyethylenimine sehr unterschiedlicher Molmassen bekannt, die zwischen etwa 100 und etwa 5 000 000 liegen können. Die Molmassen sind durch Gelpermeationschromatografie bestimmbar. Wie an der genannten Stelle dargelegt, kann Polyethylenimin linear oder verzweigt sein. Weiter-

hin können sie in kationischer, also in protonierter Form zusammen mit einem Gegenion oder in neutraler Form vorliegen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die neutrale Form bevorzugt, da dann keine zusätzlichen Anionen erforderlich sind.

Die Anwesenheit geringer Mengen an Kationtensiden d) kann sich die demulgierende Wirkung von PEI verbessern. Durch Zusatz geringer Mengen Kationtensid (in wesentlich geringerer Menge als die vorliegende Menge an PEI) erhält man also eine zuverlässigere demulgierende Wirkung gegenüber einem breiten Spektrum an Emulgatoren, die beispielsweise über Kühlschmierstoffe in die Reinigungslösung eingeschleppt werden können. Als Kationtenside kommen beispielsweise quaternäre organische Ammoniumverbindungen in Betracht, die mindestens einen Alkylrest mit mindestens 10 C-Atomen aufweisen. Als Gegenionen kommen beispielsweise Chloridionen oder vorzugsweise Carboxylationen wie beispielsweise Propionationen in Betracht. Die positive Ladung am Stickstoffatom kann nicht nur durch eine Quaternisierung mit 4 Alkylresten, sondern auch durch Protonisierung eines tertiären Amins bewirkt werden. Als Kationtensid ist beispielsweise Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid oder N,N-Didecyl-N-methylpoly(oxyethyl)ammoniumpropionat geeignet. Außerdem wurde beobachtet, dass bei Einsatz in Spritzverfahren bei Drücken >5 bar der Eintrag von Luft in das Reinigungsmedium bei Anwesenheit der Kationtenside deutlich geringer ist. In der Praxis bedeutet dies die Vermeidung eines unerwünschten Druckabfalls, der zu einer geringeren Reinigungsleistung bzw. zu Schäden an der Pumpe der Waschanlage führen kann.

Bevorzugte Konzentrationsbereiche der einzelnen Wirkstoffe im Reinigungsmittelkonzentrat (das zur Anwendung mit Wasser verdünnt wird) sind:

Nichtionische Tenside b): 0,25 bis 5 Gew.-%;

Glykolether b): 0,5 bis 20 Gew.-%;

Polyethylenimin c): 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-%;

Kationtenside d): 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Die Molmasse des Polyethylenimins (bestimmbar durch Gelpermeationschromatografie) kann über einen weiten Bereich schwanken und beispielsweise zwischen 800 und 750 000 liegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass PEI mit einer sehr geringen oder sehr hohen Molmasse gegenüber einer geringeren Anzahl eingeschleppter Kühlschmierstoff-Typen demulgierend wirkt als PEI einer Molmasse im Bereich zwischen etwa 1 200 und weniger als 50 000. Um eine breite Anwendbarkeit des Reinigungsmittelkonzentrats zu gewähr-

leisten, ist es bevorzugt, dass das Polyethylenimin c) eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 700, vorzugsweise größer als 1200, insbesondere größer als 2000, und die kleiner ist als 50 000, vorzugsweise kleiner als 35 000. Insbesondere kann die Molmasse im Bereich von 5000 bis 25 000 liegen.

Das PEI ist zumindest in der Form, in der es mit den anderen Wirkstoffen des Reinigungsmittelkonzentrats vermischt wird, vorzugsweise zu nicht mehr als 10 %, insbesondere zu nicht mehr als 1 % und vorzugsweise überhaupt nicht protoniert, quaternisiert oder alkoxyliert (wobei sich der Prozentsatz auf die Gesamtzahl der Stickstoffatome des PEI-Polymers bezieht). Bei einer Alkoxylierung wäre eine verschlechterte demulgierende Wirkung zu erwarten. Eine Protonierung oder eine Quaternisierung, d. h. eine Überführung in einen kationischen Zustand, ist für die demulgierende Wirkung nicht erforderlich. Durch den Verzicht auf Protonierung oder Quaternisierung vermeidet man, dass dann auch die entsprechenden Anionen in das Reinigungsmittelkonzentrat und damit in die Reinigungslösung gelangen. Hierdurch wird zum einen eine unnötige Salzbelastung der Reinigungslösung vermieden. Zum anderen reduziert man die Korrosivität der Reinigungslösung, die durch die Gegenionen des kationisch modifizierten PEI hervorgerufen werden kann.

Vorzugsweise enthält das Reinigungsmittelkonzentrat zusätzlich 5 bis 60 Gew.-% Korrosionsinhibitoren. Als Korrosionsinhibitoren können beispielsweise Alkanolamine eingesetzt werden. Dabei verwendet man vorzugsweise Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin oder Mischungen hiervon. Dialkanolamine wären aufgrund ihrer hervorragenden Korrosionsschutzwirkung ebenfalls einsetzbar. Aus toxikologischen Gründen (Gefahr der Nitrosaminbildung) vermeidet man heutzutage jedoch den Einsatz von Dialkanolaminen.

Weiterhin können die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sein aus verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen und/oder aus aromatischen Carbonsäuren mit 7 bis 10 C-Atomen. Bei den angestrebten üblichen pH-Werten der sogenannten Neutralreiniger, die im Bereich von etwa 6,5 bis etwa 9 liegen, liegen die Carbonsäuren weitgehend als Anionen vor. Als Gegenionen, mit denen die Säuren neutralisiert sein können, können beispielsweise Alkalimetallionen wie insbesondere Natrium- oder Kaliumionen, vorzugsweise jedoch die Kationen der vorstehend aufgeführten Alkanolamine eingesetzt werden.

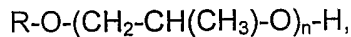
Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Ethylhexansäure, Heptansäure, Isononansäure und Benzoesäure oder deren Derivate, insbesondere 3-Nitrobenzoesäure oder 4-Hydroxybenzoesäure.

Als weitere Hilfs- oder Wirkstoffe können die Reinigungsmittelkonzentrate enthalten: Buildersubstanzen wie beispielsweise Alkalimetallorthophosphate, -polyphosphate, -silicate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -gluconate. Diese Buildersubstanzen haben teilweise auch komplexierende Eigenschaften und wirken dadurch wasserenthärtend. Anstelle hiervon oder zusätzlich hierzu können stärkere Komplexbildner wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure eingesetzt werden. Ethylendiamintetraacetate und Nitrilotriacetate können ebenfalls eingesetzt werden, jedoch gegebenenfalls zu Problemen bei der Abwasserbehandlung führen. Um die Reinigungsmittelkonzentrate und die hieraus hergestellten Anwendungslösungen gegen Verkeimung zu schützen, können erwünschtenfalls Biozide zugesetzt werden.

Das vorstehend charakterisierte Reinigungsmittel stellt ein Konzentrat dar, aus dem durch Verdünnen die anwendungsfertige Reinigungslösung bereitete werden kann. Prinzipiell wäre es möglich, die Reinigungslösung durch Auflösen der einzelnen Wirkkomponenten in Wasser im erforderlichen Konzentrationsbereich herzustellen. Im betroffenen Industriebereich ist es jedoch üblich, daß der Hersteller Konzentrate liefert, die alle Wirkstoffe im erforderlichen Mengenverhältnis enthalten und aus denen der Anwender durch einfaches Verdünnen mit Wasser die anwendungsfertige Reinigungslösung herstellen kann. Dabei werden die Konzentrate üblicherweise so eingestellt, daß sie als etwa 0,5 bis etwa 5 gew.-%ige wäßrige Lösung zum Einsatz kommen, d. h. daß sie zur Anwendung mit Wasser im Verhältnis von etwa 1 : 200 bis etwa 1 : 20 verdünnt werden. Demnach umfaßt die Erfindung auch ein anwendungsfertiges wäßriges Reinigungsmittel, das dadurch erhältlich ist, daß man das Reinigungskonzentrat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wie es vorstehend näher beschrieben ist, im Verhältnis ca. 1 : 200 bis ca. 1 : 20 mit Wasser verdünnt (d. h. man verdünnt 0,5 bis 5 Gew.-Teile Konzentrat mit 99,5 bis 95 Gew.-Teilen Wasser). Insbesondere verwendet man dieses wäßrige Reinigungsmittel zur Entfettung von Metallteilen in Spritzanlagen, wobei hierfür eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 °C und insbesondere im Bereich von etwa 40 bis etwa 70 °C eingestellt wird.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächen mit einer wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bringt, die

b) Glykolether der allgemeinen Formel



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten

und/oder nichtionische Tenside

und

c) Polyethylenimin

enthält.

Hinsichtlich der Glykolether, der nichtionischen Tenside und des Polyethylenimins gelten die vorstehenden Erläuterungen. Die in diesem Verfahren eingesetzte Reinigungslösung kann zusätzlich Kationtenside und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder weitere Wirkstoffe (Builder, Komplexbildner) enthalten, wie sie vorstehend ebenfalls beschrieben wurden. Ebenfalls gelten die vorstehenden Erläuterungen für bevorzugte Molmassenbereiche des PEI sowie der bevorzugten Ausführungsform, dass das PEI weder protonisiert noch quaternisiert noch alkoxyliert ist, für die im Reinigungsverfahren verwendete Reinigungslösung entsprechend.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren eine Reinigungslösung verwendet, in der die einzelnen Bestandteile in folgenden Konzentrationsbereichen vorliegen:

Nichtionische Tenside b): 0,002 bis 0,25 Gew.-%;

Glykolether b): 0,002 bis 4 Gew.-%;

Polyethylenimin c): 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%.

Sind Kationtenside vorhanden, liegen diese vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,00005 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,0002 bis 0,025 Gew.-% vor.

Fakultativ zu verwendende Korrosionsinhibitoren haben vorzugsweise Konzentrationen im Bereich von 0,025 bis 2 Gew.-%.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren bringt man die Oberflächen mit der wässrigen Reinigungslösung durch Eintauchen oder vorzugsweise durch Besprühen in Kontakt. Die wässrige Reinigungslösung weist dabei vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von etwa 15 bis etwa 80 °C und insbesondere im Bereich von etwa 40 bis etwa 70 °C auf.

Aufgrund der demulgierenden Eigenschaften der Reinigungslösung schwimmt Öl oder Fett auf der Reinigungslösung auf, insbesondere wenn man entweder den Reinigungsvorgang unterbricht oder wenn man eine Beruhigungszone mit geringer Turbulenz vorsieht, in der sich Öl oder Fett von der wässrigen Reinigungslösung abtrennen kann. Das aufschwimmende Öl oder Fett wird kontinuierlich oder diskontinuierlich entfernt, so dass die so aufbereitete Reinigungslösung weiterhin zum Reinigen eingesetzt werden kann.

#### Ausführungsbeispiele

Zwei unterschiedliche Basiskonzentrate wurden für die einzelnen Testreihen mit unterschiedlichen Mengen PEI mit unterschiedlicher Molmasse versetzt und auf Anwendungskonzentration mit Wasser verdünnt. (alle Konzentrationsangaben in Gew.-%; „VE Wasser“ bedeutet: vollentsalztes Wasser; EO = Ethylenoxid; PO = Propylenoxid)

#### Reiniger 1: (Konzentrat)

12,0	Monoethanolamin
24,0	Triethanolamin
14,0	Isononansäure
3,0	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 3 EO x 6 PO
ad 100	VE-Wasser

#### Reiniger 2 (Konzentrat)

4,0	Borsäure
0,4	Glycerin
9,0	Caprylsäure
14,5	Monoethanolamin

0,2	Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (Na-Salz)
3,5	Fettalkoholpolyglykoether (Dehypon <sup>R</sup> LT 104, Fa. Cognis)
1,7	Octylpolyglykoether (Dehydol <sup>R</sup> KE 2265, Fa. Cognis)
ad 100	VE-Wasser

Als Polyethylenimine wurden verwendet:

Molmasse:	800
Molmasse:	1300
Molmasse:	2000
Molmasse:	5000
Molmasse:	25000
Molmasse:	750000

Die in den Beispielen angegebenen Zusatzmengen von PEI zu den Reinigern (Konzentrationen) bezeichnen stets die zugegebene Menge einer 50 Gew.-%igen wässrigen PEI-Lösung. Die tatsächlichen PEI-Konzentrationen in den Reinigern sind dann die Hälfte hiervon.

Teil 1: Reinigungsversuche.

Stahlbleche (Größe: 2,5 x 10 cm) der Qualität RR 1405 werden einseitig mit 200 µl einer öligen Verschmutzung (Schmutz a und b, siehe unten) beschichtet. Die Ölbelegung wird im Trockenschrank 1 h bei 60 °C gealtert. Anschließend werden die Bleche im Spritzverfahren bei 65 °C, 30 s und 1,5 bar mit der Reinigerlösung beaufschlagt und mit vollentsalztem Wasser gespült. Nach dem Trocknen wird der Rückstand auf dem Blech im Sauerstoffstrom bei 700°C oxidiert und mittels CO<sub>2</sub>-Detektion der oxidierte Kohlenstoff bestimmt und hieraus im Vergleich zum Blindwert die Reinigungsleistung in % bestimmt.  
Parameter:

Schmutz a:

- 71.28 % Mineralöl, NYNAS T 400
- 9.00 % Di-tert-dodecylpolysulfid
- 9.00 % Fettsäure-dipentaerythritester
- 0.45 % Montanwachs teilverseift

0.27 % Polyethylen

10.00 % Polyisobutylen

Dieses Produkt wird mit Petrolether 80-110° C verdünnt, so dass eine 15% ige Mischung entsteht.

Auftrag: 2625 mg/m<sup>2</sup> organischer Kohlenstoff (nach Alterung)

Schmutz b:

20 % Caprylsäure/Caprinsäure-Triglycerid (Myritol<sup>R</sup> 318, Fa. Cognis

40 % Praffinöl (Enerpar<sup>R</sup> 3036, BP)

40 % Petrolether 80 / 110° C

Diese Mischung wird nochmals mit Petrolether 80-110° C im Verhältnis 1:1 verdünnt

Auftrag: 5900 mg/m<sup>2</sup> organischer Kohlenstoff (nach Alterung)

Reinigerlösung: Zum Reiniger 1 (Konzentrat) wurde jeweils 1 Gew.-% der in der Tabelle 1 angegebenen PEI-Typen gegeben und der Reiniger mit einer Konzentration von 20 g/l in Wasser angesetzt, um die Reinigerlösung zu erhalten.

Badbelastung: Die Reinigerlösung wird vor dem Reinigungsprozess mit 3 g/l Öl (Mischung zu gleichen Teilen aus Anticorit<sup>R</sup> RP 4107S von Fuchs, Enerpar<sup>R</sup> 3036 von BP und Myritol<sup>R</sup> 318 von Cognis) belastet, indem diese Ölmischung 2 min mit einem Ultra Turrax bei 20.000 Umdrehungen pro Minute dem Reinigerbad untergemischt wird.

Tabelle 1: Reinigungsergebnisse

PEI – Typ Molmasse	Schmutz	Rückstand [mg/m <sup>2</sup> org. C]	Reinigungs- leistung
ohne (Vergleich)	b	35	99,4%
ohne (Vergleich)	a	74	97,2%
800	b	41	99,3%
800	a	87	96,7%
1300	b	44	99,3%
1300	a	80	97,0%
2000	b	26	99,6%
2000	a	41	98,4%
5000	b	39	99,3%
5000	a	53	98,0%
25000	b	48	99,2%
25000	a	46	98,3%
750000	b	53	99,1%
750000	a	117	95,5%

Der Versuch zeigt wie erwartet, dass der Zusatz von PEI die Reinigungsleistung nicht verschlechtert.

#### Teil 2: Demulgierungsversuche bei Zusatz von ölhaltigen Kühlschmierstoffemulsionen

Die demulgierende Wirkung wurde überprüft, indem die Reinigerlösungen mit verschiedenen kommerziellen ölhaltigen Kühlschmierstoffemulsionen unterschiedlicher Hersteller versetzt wurden. Die Kühlschmierstoffe und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gelistet.

In die Reiniger (Konzentrat) wurde eine entsprechende Menge (s. Tabelle) PEI konfektio- niert. 20 g des mit PEI versetzten Reinigerkonzentrats wurden zu 1 Liter mit Leitungswas- ser aufgefüllt. Zu 200 ml dieser Lösung wurden unter Rühren (ca. 500 Umdrehungen pro Minute) bei Umgebungstemperatur 20 ml einer 5%igen Kühlschmierstoffemulsion (ange- setzt in Leitungswasser) innerhalb von 5 Sekunden zugegeben und die Stabilität der E- mulsion nach weiteren 10 Minuten Rühren beurteilt. Eine Demulgierung tritt ein, wenn die Emulsionströpfchen agglomerieren und beginnen, sich nach Abstellen des Rührers an der Oberfläche abzuscheiden.

Tabelle 2: Demulgierungsergebnisse

Reiniger	Kühlschmierstoff- Emulsion	Spalter (PEI mit Molmasse:)	Konz. PEI im Reiniger (Gew.-%)	Spaltung
1	Alusol BA 370	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Alusol BA 370	800	2	Ja
1	Alusol BA 370	5000	1	Ja
1	Alusol BA 370	5000	2	Ja
1	Alusol BA 370	1300	2	Ja
1	Alusol BA 370	2000	2	Ja
1	Alusol BA 370	25000	1	Ja
1	Alusol BA 370	25000	2	Ja
1	Alusol BA 370	750000	1	Ja
1	Alusol BA 370	750000	2	Ja

Das vorstehende Beispiel zeigt einen leicht spaltbaren Kühlsschmierstoff, dessen Emulsion in der Reinigerlösung von allen PEI-Typen bei maximal 2 % im Reiniger-Konzentrat gespalten wird.

1	Alusol DC 792	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Alusol DC 792	5000	1	Nein
1	Alusol DC 792	5000	2	Ja
1	Alusol DC 792	1300	4	Nein
1	Alusol DC 792	2000	2	Nein
1	Alusol DC 792	2000	4	Ja
1	Alusol DC 792	25000	1	Nein
1	Alusol DC 792	750000	1	Nein
1	Alusol DC 792	750000	2	Ja

Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 1300 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Molmasse 2000 führt zur Spaltung bei 4 %, Molmassen 5000 und 750000 bereits bei 2 %.

1	Multan 21-60	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Multan 21-60	5000	1	Nein
1	Multan 21-60	5000	2	Ja
1	Multan 21-60	1300	4	Nein
1	Multan 21-60	2000	2	Nein
1	Multan 21-60	2000	4	Ja
1	Multan 21-60	25000	1	Nein
1	Multan 21-60	750000	1	Nein
1	Multan 21-60	750000	2	Ja

Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 1300 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Molmasse 2000 führt zur Spaltung bei 4 %, Molmassen 5000 und 750000 bereits bei 2 %.

1	Multan 97-10 D	ohne (Vergleich)	0	Nein
1	Multan 97-10 D	5000	1	Nein
1	Multan 97-10 D	5000	2	Ja
1	Multan 97-10 D	1300	4	Nein
1	Multan 97-10 D	2000	2	Nein
1	Multan 97-10 D	2000	4	Ja
1	Multan 97-10 D	25000	1	Ja
1	Multan 97-10 D	750000	1	Ja
1	Multan 97-10 D	750000	2	Ja

Im vorstehenden Fall wird die Emulsion mit PEI der Molmasse 1300 auch bei 4 % im Reinigerkonzentrat noch nicht gespalten. Bei Molmasse 2000 tritt Spaltung bei 4 % ein, bei Molmasse 5000 bereits bei 2 %. Bei Molmasse 25000 genügt 1 %, während bei Molmasse 750000 wieder 2 % erforderlich sind.

2	Alusol BA 370	ohne (Vergleich)	0	Nein
2	Alusol BA 370	800	2	Nein
2	Alusol BA 370	5000	1	Ja
2	Alusol BA 370	1300	2	Nein
2	Alusol BA 370	2000	2	Nein
2	Alusol BA 370	25000	1	Ja
2	Alusol BA 370	750000	1	Ja

Im vorstehenden Beispiel spalten PEI-Typen mit Molmassen von 2000 und darunter bei 2 % im Konzentrat noch nicht, während Molmassen von 5000 und darüber bereits bei 1 % zur Spaltung führen.

2	Multan 21-60	5000	2	Nein
2	Multan 21-60	5000	4	Ja
2	Multan 21-60	2000	4	Nein
2	Multan 21-60	25000	1	Nein
2	Multan 21-60	25000	2	Ja
2	Multan 21-60	750000	1	Nein
2	Multan 21-60	750000	2	Nein
2	Multan 21-60	750000	4	Ja

Im vorstehenden Beispiel spaltet PEI mit Molmasse 2000 auch bei 4 % im Konzentrat noch nicht. Bei Molmassen von 5000 einerseits und 750000 andererseits sind zur Spaltung 4 % erforderlich, während bei Molmasse 25000 2 % im Konzentrat ausreichen.

2	Multan 71-10 SK	ohne (Vergleich)	0	Nein
2	Multan 71-10 SK	5000	1	Ja
2	Multan 71-10 SK	2000	2	Nein
2	Multan 71-10 SK	2000	4	Ja
2	Multan 71-10 SK	25000	1	Ja
2	Multan 71-10 SK	750000	1	Ja

Im vorstehenden Beispiel spalten PEI-Typen mit Molmassen von 5000 und darüber bereits bei 1 % im Konzentrat. Bei Molmasse 2000 sind 4 % erforderlich.

2	Multan 77-70	5000	1	Nein
2	Multan 77-70	5000	2	Ja
2	Multan 77-70	2000	2	Nein
2	Multan 77-70	2000	4	Ja
2	Multan 77-70	25000	1	Nein
2	Multan 77-70	25000	2	Ja
2	Multan 77-70	750000	2	Nein
2	Multan 77-70	750000	4	Ja
<p>Im vorstehenden Beispiel werden zur Spaltung bei einer PEI-Molmasse von 2000 4 % im Konzentrat benötigt, bei Molmassen von 5000 und 25000 genügen 2 %, während bei 750000 wieder 4 % erforderlich sind.</p>				
2	Multan 97-10 D	5000	2	Ja
2	Multan 97-10 D	2000	4	Nein
2	Multan 97-10 D	25000	1	Ja
2	Multan 97-10 D	750000	2	Nein
2	Multan 97-10 D	750000	4	Ja
<p>Im vorstehenden Beispiel erfolgt bei einer PEI-Molmasse von 2000 auch bei 4 % im Konzentrat noch keine Spaltung. Bei einer Molmassen von 5000 erfolgt Spaltung bei 2 %, bei Molmasse 25000 bereits bei 1 %, während bei 750000 wieder 4 % erforderlich sind.</p>				

### Teil 3: Entschäumende Wirkung

Die PEI wurden in Reiniger 2 mit den in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen (Gew.-% im Reiniger = Konzentrat) gegeben. Von dem erhaltenen Reinigerkonzentrat wird eine Lösung von 20 g/l in vollentsalztem Wasser angesetzt. Dieser Lösung werden 1 % und 5 % einer 20 Gew.-%igen Kühlschmierstoffemulsion (angesetzt in vollentsalztem Wasser) zugesetzt, um eine Eintrag von Kühlschmierstoff („KSS“) zu simulieren. 100 ml der so erhaltenen Lösung wurden in einem 250 ml Schüttelzylinder auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird 10 mal kräftig von Hand geschüttelt und die Schaumhöhe sofort, nach 30 Sekunden und nach 60 Sekunden abgelesen.

Tabelle 3: Schaumdämpfende Wirkung

PEI (Molmasse)	% PEI	Kühlschmierstoff	Menge KSS (% der Emulsi- on)	Schaummenge (ml) nach (Zeit)		
				sofort	30 Sek.	60 Sek.
Vergleich	0	Multan 71-10 SK	5,0	150	120	110
800	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	80	64	50
1300	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	50	23	20
2000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	50	20	20
5000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	0	0
25000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 71-10 SK	5,0	20	2	2
5000	1,0	Multan 71-10 SK	5,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 71-10 SK	5,0	0	0	0
5000	0,2	Multan 71-10 SK	5,0	30	14	10
Vergleich	0	Multan 77-70	5,0	100	20	6
800	2,0	Multan 77-70	5,0	50	0	0
1300	2,0	Multan 77-70	5,0	40	0	0
2000	2,0	Multan 77-70	5,0	20	0	0
5000	2,0	Multan 77-70	5,0	30	0	0
25000	2,0	Multan 77-70	5,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 77-70	5,0	30	0	0
5000	1,0	Multan 77-70	5,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 77-70	5,0	90	10	4
5000	0,2	Multan 77-70	5,0	80	20	10
Vergleich	0	Multan 21-60	5,0	150	16	6
800	2,0	Multan 21-60	5,0	150	20	4
1300	2,0	Multan 21-60	5,0	80	16	8

2000	2,0	Multan 21-60	5,0	50	8	4
5000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	12	6
25000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	0	0
750000	2,0	Multan 21-60	5,0	40	0	0
Vergleich	0	Multan 97-10D	5,0	80	6	4
800	2,0	Multan 97-10D	5,0	60	6	4
1300	2,0	Multan 97-10D	5,0	30	4	4
2000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	6	6
5000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	4	4
25000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	6	6
750000	2,0	Multan 97-10D	5,0	10	4	4
Vergleich	0	Alusol.DC.792	5,0	130	100	90
800	2,0	Alusol.DC.792	5,0	40	0	0
1300	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
2000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
5000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	20	0	0
25000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
750000	2,0	Alusol.DC.792	5,0	10	0	0
5000	1,0	Alusol.DC.792	5,0	50	4	4
5000	0,5	Alusol.DC.792	5,0	50	16	6
5000	0,2	Alusol.DC.792	5,0	110	90	80
Vergleich	0	Multan 71-10 SK	1,0	60	50	42
800	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	40	3	3
1300	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	5	0	0
2000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	23	0	0
5000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	5	0	0
25000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	20	0	0
750000	2,0	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
5000	1,0	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0
5000	0,2	Multan 71-10 SK	1,0	0	0	0

Vergleich	0	Multan 77-70	1,0	50	0	0
800	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
1300	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
2000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
25000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
750000	2,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	1,0	Multan 77-70	1,0	0	0	0
5000	0,5	Multan 77-70	1,0	8	0	0
5000	0,2	Multan 77-70	1,0	10	0	0
Vergleich	0	Multan 21-60	1,0	100	10	6
800	2,0	Multan 21-60	1,0	20	0	0
1300	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
2000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
5000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
25000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
750000	2,0	Multan 21-60	1,0	0	0	0
Vergleich	0	Multan 97-10D	1,0	60	4	4
800	2,0	Multan 97-10D	1,0	40	0	0
1300	2,0	Multan 97-10D	1,0	2	0	0
2000	2,0	Multan 97-10D	1,0	2	0	0
5000	2,0	Multan 97-10D	1,0	2	0	0
25000	2,0	Multan 97-10D	1,0	4	2	2
750000	2,0	Multan 97-10D	1,0	8	4	4
Vergleich	0	Alusol.DC.792	1,0	90	60	30
800	2,0	Alusol.DC.792	1,0	20	0	0
1300	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
2000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
25000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	10	0	0

750000	2,0	Alusol.DC.792	1,0	10	0	0
5000	1,0	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	0,5	Alusol.DC.792	1,0	0	0	0
5000	0,2	Alusol.DC.792	1,0	30	6	6

Die Ergebnisse zeigen, dass unter den gewählten Prüfbedingungen alle PEI-Typen eine schaumdämpfende Wirkung zeigen. Diese ist bei einer Molmasse von 2000 und darüber in der Regel ausgeprägter als bei einer Molmasse von 1300 und 800.

#### Teil 4: Zusatz von Kationtensiden

##### Reiniger 3 (Konzentrat)

Angaben in Gew%

4,0 Borsäure

9,0 Caprylsäure

14,5 Monoethanolamin

0,2 Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (Na-Salz)

2,0 Polyethylenimin, 50%ig (Molmasse 25.000)

ad 100 VE-Wasser

Diesem Reiniger 3 wird sowohl ein Niotensid wie auch ein Kationtensid wie in der Tabelle angegeben zugegeben und ein Schaumtest in einer Spritzwaschanlage durchgeführt. Dazu wird eine 2gew-%ige Reinigerlösung in Leitungswasser (ca. 16 °dH) hergestellt. 4 l dieser Lösung wurden bei 50°C in einer eindüsigen Spritzanlage mit einem Start-Spritzdruck von 10 bar für eine Zeitdauer von 10 Minuten gespritzt. Während des Betriebes wurde der Druck sowie die Schaumhöhe gemessen, die definiert ist als die Höhe des Schaumes über dem Flüssigkeitsniveau im Ausgangszustand.

Ergebnisse:

Kationtenside K 1 = Lauryldimethyl-benzylammoniumchlorid

K 2 = N,N-Didecyl-N-methyl-poly(oxyethyl) ammonium propionat

Nr.	Nichtionisches Tensid	Nio-tensid (%)	Kation-tensid	Kation-tensid (%)	Druck (bar)	Schaum (mm)
1	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	-	-	5	25
2	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	K 1	0,1	10	0
3	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 3 EO x 6 PO	3,0	K 2	0,14	10	10
4	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	1,0	-	-	8	15
5	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	0,8	K 1	0,1	10	10
6	Oleyl-Cetylalkohol x 2 PO	0,8	K 2	0,14	10	10

Geringe Dosierungen Kationtenside führen dazu, dass der Spritzdruck während des Betriebes nicht abfällt, und auch die Schaumentwicklung ist deutlich geringer. Dies ist umso bemerkenswerter, da Kationtenside selbst allein stark schäumen.

## Patentansprüche

1. Wässriges Reinigungsmittelkonzentrat, enthaltend
  - a) Wasser,
  - b) Glykolether der allgemeinen Formel
$$\text{R-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_n\text{-H,}$$
wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten  
und/oder nichtionische Tenside  
sowie
  - c) Polyethylenimin und
  - d) Kationtenside.
2. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es nichtionische Tenside b) in einer Konzentration im Bereich von 0,25 bis 5 Gew.-% enthält.
3. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Glykolether b) in einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% enthält.
4. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es Polyethylenimin c) in einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,25 bis 2 Gew.-% enthält.
5. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es Kationtenside d) in einer Konzentration im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% enthält.
6. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin c) eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 700, vorzugsweise größer als 1200, insbesondere größer als 2000, und die kleiner ist als 50.000, vorzugsweise kleiner als 35.000.

7. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin weder protonisiert noch quaternisiert noch alkoxyliert ist.
8. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 5 bis 60 Gew.-% Korrosionsinhibitoren enthält.
9. Wässrige Reinigungslösung, die dadurch erhältlich ist, dass man 0,5 bis 5 Gewichtsteile eines Reinigungsmittelkonzentrats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit 99,5 bis 95 Gew.-Teilen Wasser verdünnt.
10. Verfahren zum Reinigen von mit Ölen und/oder Fetten verschmutzten metallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächen mit einer wässrigen Reinigungslösung in Kontakt bringt, die
  - b) Glykolether der allgemeinen Formel
$$R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H,$$
wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Phenylrest und n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 bedeuten und/oder nichtionische Tenside und
  - c) Polyethylenimin enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reinigungslösung zusätzlich Kationtenside und/oder Korrosionsinhibitoren enthält.
12. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin c) eine mittlere Molmasse aufweist, die größer ist als 700, vorzugsweise größer als 1200, insbesondere größer als 2000, und die kleiner ist als 50.000, vorzugsweise kleiner als 35.000.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenimin weder protonisiert noch quaternisiert noch al-

koxyliert ist.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reinigungslösung nichtionische Tenside b) in einer Konzentration im Bereich von 0,002 bis 0,25 Gew.-% enthält.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reinigungslösung Glykolether b) in einer Konzentration im Bereich von 0,002 bis 4 Gew.-% enthält.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reinigungslösung Polyethylenimin c) in einer Konzentration im Bereich von 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,1 Gew.-% enthält.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reinigungslösung Kationtenside d) in einer Konzentration im Bereich von 0,00005 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,0002 bis 0,025 Gew.-% enthält.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man kontinuierlich oder diskontinuierlich auf der Reinigungslösung aufschwimmendes Öl oder Fett entfernt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/009768

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D1/62 C11D3/37 C11D1/835 C11D3/20 C11D3/43  
 C11D11/00 C23G1/14 C23G1/24

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)

C11D C23G

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 14 924 A1 (KELLER & BOHACEK ROTSCHUTZGESELLSCHAFT KG) 16 October 1975 (1975-10-16) page 4; claims; example 2	1,3-12, 14-17
X	US 2003/004075 A1 (SUTO MIZUKI ET AL) 2 January 2003 (2003-01-02) paragraph '0027!; claims; tables 4-6	10,11, 13-17
X	US 5 904 735 A (GUTIERREZ ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) cited in the application claims; example 5	1,2,4-7, 9
X	WO 95/03389 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 February 1995 (1995-02-02) cited in the application page 9 - page 11; claims; examples 2,3	1-18

 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2005

Date of mailing of the international search report

29/12/2005

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

Pffannenstein, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/009768

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2414924	A1	16-10-1975	NONE	
US 2003004075	A1	02-01-2003	CN WO TW	1394357 A 0219406 A1 594444 B
				29-01-2003 07-03-2002 21-06-2004
US 5904735	A	18-05-1999	AU BR CA DE DE WO EP ES IN TR ZA	9161898 A 9811118 A 2294415 A1 69826686 D1 69826686 T2 9907815 A1 1003828 A1 2227874 T3 190960 A1 200000290 T2 9806896 A
				01-03-1999 18-07-2000 18-02-1999 04-11-2004 10-02-2005 18-02-1999 31-05-2000 01-04-2005 06-09-2003 21-12-2000 31-01-2000
WO 9503389	A	02-02-1995	AT DE DK EP ES US	158813 T 4324396 A1 710274 T3 0710274 A1 2109012 T3 5935920 A
				15-10-1997 26-01-1995 11-05-1998 08-05-1996 01-01-1998 10-08-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/009768

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
C11D1/62 C11D11/00	C11D3/37 C23G1/14	C11D1/835 C23G1/24
C11D3/20	C11D3/43	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C11D C23G		
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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 24 14 924 A1 (KELLER & BOHACEK ROTSCHUTZGESELLSCHAFT KG) 16. Oktober 1975 (1975-10-16) Seite 4; Ansprüche; Beispiel 2	1, 3-12, 14-17
X	US 2003/004075 A1 (SUTO MIZUKI ET AL) 2. Januar 2003 (2003-01-02) Absatz '0027!; Ansprüche; Tabellen 4-6	10, 11, 13-17
X	US 5 904 735 A (GUTIERREZ ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 5	1, 2, 4-7, 9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
	Siehe Anhang Patentfamilie	
<sup>o</sup> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. Dezember 2005		29/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen 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  Pfannenstein, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/009768

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/03389 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2. Februar 1995 (1995-02-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 9 - Seite 11; Ansprüche; Beispiele 2,3 -----	1-18

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/009768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2414924	A1	16-10-1975	KEINE		
US 2003004075	A1	02-01-2003	CN	1394357 A	29-01-2003
			WO	0219406 A1	07-03-2002
			TW	594444 B	21-06-2004
US 5904735	A	18-05-1999	AU	9161898 A	01-03-1999
			BR	9811118 A	18-07-2000
			CA	2294415 A1	18-02-1999
			DE	69826686 D1	04-11-2004
			DE	69826686 T2	10-02-2005
			WO	9907815 A1	18-02-1999
			EP	1003828 A1	31-05-2000
			ES	2227874 T3	01-04-2005
			IN	190960 A1	06-09-2003
			TR	200000290 T2	21-12-2000
			ZA	9806896 A	31-01-2000
WO 9503389	A	02-02-1995	AT	158813 T	15-10-1997
			DE	4324396 A1	26-01-1995
			DK	710274 T3	11-05-1998
			EP	0710274 A1	08-05-1996
			ES	2109012 T3	01-01-1998
			US	5935920 A	10-08-1999