

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 642 575 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(51) Int Cl.⁶: **C11D 17/00**, C23G 1/14,
C23G 1/19, C11D 3/20

(21) Anmeldenummer: **93909939.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/01147

(22) Anmeldetag: **11.05.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/23522 (25.11.1993 Gazette 1993/28)

(54) **PUMPFÄHIGE ALKALISCHE REINIGERKONZENTRATE**

PUMPABLE ALKALINE CLEANING CONCENTRATES

CONCENTRES DE NETTOYANTS ALCALINS SUSCEPTIBLES D'ETRE POMPES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR NL

(30) Priorität: **18.05.1992 DE 4216405**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.1995 Patentblatt 1995/11

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BLOCK, Christian**
D-5000 Köln 1 (DE)

- **UHL, Petra**
D-4150 Krefeld 1 (DE)
- **GUINOMET, Yves**
D-4052 Korschenbroich 4 (DE)
- **FRIESENDORF, Armin**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)
- **FALKOWSKI, Jürgen**
D-4000 Düsseldorf 12 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 111 285 **EP-A- 0 199 195**
EP-A- 0 301 882 **GB-A- 965 215**
US-A- 4 521 332

EP 0 642 575 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft lagerstabile, pumpfähige, alkalische Reinigerkonzentrate, insbesondere für die industrielle Reinigung von metallischen Oberflächen auf Basis konzentrierter wäßriger Dispersionen von alkalischen Builderstoffen, nichtionischen und/oder anionischen Tensiden und Stabilisatoren in Alkalimetallhydroxid-Lösungen.

Die aus reinigungstechnischer Sicht wichtigsten Komponenten dieser Konzentrate sind Builder- und Tensidsysteme. Die Eigenschaften dieser Basismischungen aus Builderstoffen und nichtionischen und/oder anionischen Tensiden werden für den praktischen Einsatz häufig noch durch den Zusatz von weiteren Inhaltsstoffen, wie Komplexbildnern und Korrosionsinhibitoren, dem jeweils vorliegenden Anwendungsfall angepaßt.

Die wäßrigen Lösungen der alkalischen Reinigungsmittel besitzen einen pH-Wert von ca. 11-14. Sie sind besonders für schwierige Reinigungsaufgaben, z. B. zur Entfernung von dicken Öl- und Pigmentverschmutzungen in Reparaturbetrieben und zur Behälter- und Anlagenreinigung, geeignet. Weiterhin wird dieser Produkttyp insbesondere zur Feinreinigung von metallischen Oberflächen eingesetzt, wobei metallisch reine Oberflächen gefordert sind. Dies gilt beispielsweise bei der Reinigung vor und nach Härteprozessen, bei der Reinigung von Bandstahl vor der Glühe und vor dem Beschichten sowie bei der Vorbehandlung von Werkstücken in Galvaniken, Phosphatierungen, Lackierereien und Emaillierbetrieben. Mit diesen Reinigungslösungen wird eine sehr hohe Reinheit der Werkstückoberfläche bei einem gleichzeitig guten Schmutztragevermögen des Bades erreicht.

Typische alkalische Reinigungsmittel werden meist als Pulver durch Mischen von 80 bis 100 Gew.-% alkalischen Builderstoffen und 0 bis 20 Gew.-% verschiedenen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden hergestellt. Die gebräuchlichsten anorganischen Builderstoffe sind alkalisch reagierende Silicate, Phosphate und Carbonate von Natrium und/oder Kalium. Je nach Bedarf kommen noch als Komplexbildner Gluconate, Alkanolamine, Polycarbonsäuren, Polyoxycarbonsäuren und Phosphonate zum Einsatz. Die Tensidmischungen bestehen aus niedrig und hoch ethoxylierten und propoxylierten Alkylphenolen und/oder Fettalkoholen mit verschiedener Kettenlänge und/oder Fettaminen mit verschiedenen Kettenlängen und/oder Fettsäuren bzw. Sulfonsäuren. Diese Inhaltsstoffe sind in den alkalischen Reinigungsmitteln in verschiedenen Kombinationen und Relativkonzentrationen vertreten. Die Zusammensetzung eines optimalen Produktes kann in der Regel nur empirisch durch eine spezielle Musterbearbeitung gefunden werden.

Pulverförmige Reinigungsmittel neigen stark zum Stauben und können daher beim Dosieren eine Belästigung oder sogar Gefährdung des Anwenders verursa-

chen.

Derartige Schwierigkeiten können mit flüssigen oder zumindest pumpfähigen Reinigungsprodukten weitgehend vermieden werden, die in der Regel sehr viel einfacher dosiert werden können. Bei der Formulierung derartiger Reinigungsmittel tauchen jedoch zwei Probleme auf: Natriumverbindungen der Builderstoffe können in der Mehrzahl der Fälle nur bis zu einer maximalen Konzentration von ca. 100 bis 150 g/l als thermodynamisch stabile Lösungen bei Umgebungstemperatur (Raumtemperatur) konfektioniert werden. Beim Einsatz der entsprechenden Kaliumverbindungen können dagegen Mengen von ca. 500 g/l gelöst werden. Die Rohstoffkosten steigen dann allerdings beträchtlich an. Weiterhin ist die Löslichkeit der bewährten Tenside in derartig hoch salzhaltigen, stark alkalischen Lösungen in der Regel völlig ungenügend. Übliche nichtionische Tenside sind überhaupt nicht aufzulösen, und bei anionischen Tensiden besteht nur die Möglichkeit, Verbindungen aufzulösen, die eine sehr kurze, wenig hydrophobe C-Kette in der Größenordnung von sechs oder weniger C-Atomen aufweisen. Nonylphenoethoxylate, Fettalkolethoxylate, Fettsäuren und Alkylbenzolsulfonate sind dann für derartige Reinigungsmittel ungeeignet.

Einen Überblick über Zweikomponentenreiniger, die Natriumhydroxid in einer separaten Lösung enthalten, gibt Ch. Roßmann in "Rationelle Vorbehandlung durch kontinuierlichen Betrieb von Entfettungsbädern", Metalloberfläche, Vol. 39 (1985), Seiten 41 bis 44.

Die gebräuchlichen technischen Industriereiniger werden üblicherweise in Silicat- und Phosphatreiniger unterteilt. Hierbei charakterisiert man die pulverförmigen Silicatreiniger auf Basis von Natriummetasilicat und Ätznatron in der Regel durch das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichts- bzw. Molverhältnis, das sich beim Auflösen der Produkte in Wasser einstellt. Derartige Reiniger können bei Umgebungstemperatur bis zu einer maximalen Konzentration von ca. 100 g/l in Wasser aufgelöst werden, sofern die entsprechenden Natriumsalze und Ätznatron eingesetzt werden. Finden hingegen die entsprechenden Kaliumsalze und Kaliumhydroxid Verwendung, so resultieren Lösungen mit einer maximalen Konzentration von ca. 500 g/l.

In Chemical Abstracts Vol. 100 (1984), Seite 114, 100:70377k, Referat zu JP-A-83/108300, wird ein Geschirrspülmittel auf Basis eines alkalischen Slurrys beschrieben, welches 5 bis 10 % NaOH, 15 bis 40 % KOH, 10 bis 35 % Natriumtripolyphosphat, 5 bis 15 % Silicate, 0,5 bis 10 % Isoamylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, 0,5 bis 5 % Polyacrylsäure und 40 bis 60 % Wasser enthält.

Auch die US-A-4 147 650 beschreibt einen alkalischen Slurry, der für maschinelle Geschirrspülmittel Verwendung finden soll. Dieser wäßrige Slurry enthält Alkalimetallhydroxide und/oder -silicate als alkalische Builderstoffe, Natriumhypochlorit als Chlor-Quelle und Natriumtripolyphosphat oder Natriumpyrophosphat

oder andere kondensierte Phosphate sowie Natriumpolyacrylat oder Natriumpolymethacrylat als Wasserkonditionierungsmittel.

Gegenstand der US-A-4 521 332 sind Reiniger-Dispersionen zur Reinigung von gewalztem Stahlband vor dessen Weiterverarbeitung. Diese lagerstabilen, hochalkalischen, wäßrigen Dispersionen enthalten Natriumhydroxid, Natriumcarbonat als Stellmittel, Alkalimetallphosphate als Builder sowie ferner Chelatbildner, nichtionische Tenside und Polyacrylsäure als Dispergiemittel.

Aus der DE-A-37 08 330 sind ferner flüssige, alkalische Reinigerkonzentrate zur Reinigung von Metalloberflächen vor Veredelungs- oder Verarbeitungsprozessen bekannt, die die folgenden Komponenten aufweisen: a) 80 bis 99,7 Gew.-% einer wäßrigen Lösung eines Builders oder Buildergemisches, enthaltend 50 bis 60 Gew.-% Wasser sowie mindestens ein Alkalimetallsilicat und/oder -phosphat und b) 0,3 bis 22 Gew.-% einer Tensidkombination, bestehend aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und Alkylglucosiden. Hierbei handelt es sich jedoch um Lösungen - und nicht um Dispersionen -, die zudem nur bei Verwendung der speziellen Tensidkombination erhältlich sind.

Dem genannten Stand der Technik gegenüber bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung pumpfähiger alkalischer Reinigerkonzentrate auf Basis von wäßrigen Dispersionen alkalischer Builderstoffe, Alkalimetallhydroxide und nichtionischer und/oder anionischer Tenside mit hoher Lagerstabilität. Bei im Stand der Technik bekannten Reinigerkonzentraten tritt häufig bereits nach wenigen Tagen eine Destabilisierung der Dispersion auf, die sich in einer Phasentrennung, d.h. dem Absetzen von festen Bestandteilen, äußert.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, nichtionische und/oder anionische Tenside stabil in hochkonzentrierte Builder-Dispersionen einzubringen.

Weiterhin besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein pumpfähiges Reinigerkonzentrat zum Reinigen von Metalloberflächen, insbesondere von Stahl, Buntmetall, Kupfer, Aluminium und Zink, die anschließend Veredelungsprozessen wie Phosphatieren, Galvanisieren, Emaillieren, Lackieren etc. unterworfen werden sollen, zur Verfügung zu stellen. Auch sollen die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate Anwendung bei der Zwischenreinigung vor Verarbeitungsprozessen, beispielsweise vor der Glühe, finden.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden gelöst durch lagerstabile, pumpfähige, alkalische Reinigerkonzentrate, die aus einer konzentrierten wäßrigen Dispersion eines Builderstoffes oder Buildergemisches sowie nichtionischen und/oder anionischen Tensiden in Alkalimetallhydroxid-Lösungen bestehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend lagerstabile, pumpfähige, alkalische Reinigerkonzentrate, bestehend aus wäßrigen Dispersionen

auf Basis von Alkalimetallhydroxiden, die Alkalimetallsilicate und/oder Alkalimetallphosphate als alkalische Builderstoffe sowie nichtionische und/oder anionische Tenside und gegebenenfalls weitere Builderstoffe und/oder Komplexbildner und/oder weitere an sich bekannte Wirk- oder Hilfsstoffe dispergiert enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisatoren eine Kombination aus

- a) Polyacrylsäure und/oder Alkalimetallpolyacrylaten und
- b) Glycerin und/oder Polyglycerin

aufweisen.

Die erfindungsgemäß bereitgestellten Dispersionen zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- sehr hohe Feststoff-Aktivsubstanz-Gehalte;
- sehr geringe Mengen zusätzlich benötigter Dispersionshilfsmittel, die alkalistabil, preiswert und zudem
- zum großen Teil (schnell) biologisch abbaubar sind;
- die üblicherweise in der Reinigung verwendeten Netzmittel sind in der Dispersion chemisch stabil und separieren nicht;
- die Dispersionen haben - verglichen mit den Pulverprodukten - eine verbesserte Lösegeschwindigkeit.

Als Alkalimetalle finden im Sinne der Erfindung vorzugsweise Natrium und/oder Kalium Verwendung. Hierbei werden auch Mischungen entsprechender Natrium- und Kaliumverbindungen eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Natrium als Alkalimetall.

Wie vorstehend bereits gesagt, basieren die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate auf wäßrigen Lösungen von Alkalimetallhydroxiden, welche die alkalischen Builderstoffe, die nichtionischen und/oder anionischen Tenside, die Stabilisatoren sowie die gegebenenfalls zuzusetzenden Inhaltsstoffe in dispergierter Form enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als wäßrige Alkalimetallhydroxid-Lösung eine 40 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid einzusetzen.

Als alkalische Builderstoffe werden erfindungsgemäß Alkalimetallsilicate und/oder Alkalimetallphosphate eingesetzt, wobei die entsprechenden Natriumverbindungen bevorzugt sind. Wenn hier von Alkalimetallsilicaten die Rede ist, so werden erfindungsgemäß bevorzugt Natriumsilicate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ im Bereich von 1:1 bis 3,5:1 eingesetzt, wobei Natriumsilicate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1:1$ insbesondere bevorzugt sind. Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate enthalten derartige Natriumsilicate in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Natriumhydroxid-Lösung. Aufgrund der Kombination von Natriumsilicaten mit Natriumhydroxid verschiebt sich nun das Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dieser

Kombination zu geringeren Werten. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß das resultierende Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ - bezogen auf die Kombination von Natriumsilicat und Natriumhydroxid - vorzugsweise im Bereich von 0,1:1 bis 0,5:1 liegt.

Wie bereits gesagt, können die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate als alkalische Builderstoffe Alkalimetallphosphate enthalten, die entweder zusammen mit den Alkalimetallsilicaten oder anstelle derselben dispergiert in der Natriumhydroxid-Lösung vorliegen. Erfindungsgemäß werden als Alkalimetallphosphate vorzugsweise Natriumtriphosphat (auch Tripolyphosphat genannt) und/oder Natriumpyrophosphat eingesetzt, wobei Natriumpyrophosphat bevorzugt ist. Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate enthalten derartige Natriumphosphate in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wäßrige Natriumhydroxid-Lösung.

Als Beispiele für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden, nichtionischen Tenside seien genannt: Ethoxylierte bzw. propoxylierte Alkohole, Phenole und Amine. Insbesondere verwendet werden Fettalkohole mit einer Kettenlänge von 12 bis 18 C-Atomen, Oxoalkohole mit einer Kettenlänge von 9 bis 15 C-Atomen, Nonylphenol sowie Fettamine mit einer Kettenlänge von 12 bis 18 C-Atomen, jeweils mit 1 bis 14 Mol Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO).

Beispielhaft seien hier genannt:

C_{12-18} -Fettalkohole, ethoxyliert mit 4, 9 oder 14 Mol EO; Oleylalkohol, ethoxyliert mit 2 oder 10 Mol EO; C_{9-12} -Oxoalkohol, ethoxyliert mit 6 EO; C_{11-15} -Oxoalkohole, ethoxyliert mit 7 oder 9 Mol EO; Nonylphenol, ethoxyliert mit 6 oder 12 Mol EO; C_{12-18} -Fettamine (Kokosamin), ethoxyliert mit 12 Mol EO; C_{14-18} -Fettamine (Talgamin), ethoxyliert mit 12 Mol EO. Auch die entsprechenden propoxylierten Verbindungen können Verwendung finden.

Als Beispiele für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden anionischen Tenside seien genannt: Geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen und deren Alkalimetallsalze, vorzugsweise Natriumsalze, insbesondere entsprechende Fettsäureseifen; Alkylbenzolsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest; Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkanrest; α -Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen im Olefinrest; α -Sulfofettsäureester von C_{12} bis C_{18} -Fettsäuremethylester; Fettalkoholsulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest sowie Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 16 C-Atomen im Fettalkoholrest und 2 bis 4 Mol Ethylenoxid.

Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate enthalten derartige nichtionische und/oder anionische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate.

In Abhängigkeit vom Alkoxylierungsgrad können

die nichtionischen Tenside je nach Bedarf zum Reinigen, Emulgieren und Entschäumen herangezogen werden.

Bei verschiedenen Anforderungen an die Reinigungslösungen können auch Mischungen der nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Gleiches gilt für Mischungen anionischer Tenside sowie für Mischungen von nichtionischen und anionischen Tensiden. In der Regel ist der Einsatz nichtionischer Tenside bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate enthalten als wesentliche Bestandteile ferner eine Kombination aus

- a) Polyacrylsäure und/oder Alkalimetallpolyacrylaten und
- b) Glycerin und/oder Polyglycerin

zur Stabilisierung der Dispersion.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die Reinigerkonzentrate Polyacrylsäure und/oder Alkalimetallpolyacrylate in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den in der Dispersion dispergierten Feststoff, enthalten.

Die Verwendung von Polyacrylsäure erweist sich gegenüber der neutralisierten Natrium-Form bei gleicher Molekularmasse vorteilhafter hinsichtlich der erreichten Dispersionsstabilität. Prinzipiell sind die einzusetzenden Polyacrylsäuren bereits aus der US-A-4 521 332 bekannt. Die Verwendung von Polyacrylsäuren wird gegenüber den Salzen bevorzugt, weil die freien Säuren im Gegensatz zu den Salzen deutlich besser in Wasser löslich sind und so in einem ersten Herstellungsschritt sehr gut, auch in Kombination mit den verwendeten nichtionischen und/oder anionischen Tensiden, auf die zu dispergierenden Feststoffe aufgebracht werden können. Das besonders bevorzugte Molekulargewicht der Polyacrylsäuren liegt im Bereich von 500 bis 12 000, vorzugsweise unter 10 000; beste Ergebnisse wurden bei Verwendung einer 63 Gew.-%igen Lösung einer Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2 100 erhalten. Höhere Molekulargewichte der Polyacrylsäuren führten bei gleichen Aktivsubstanzgehalten lediglich zu erhöhten Viskositäten. Beim Einsatz von Alkalimetallsalzen der Polyacrylsäure, wie beispielsweise Natriumpolyacrylaten, ist - bezüglich der Einsatzmenge - dem Molekulargewicht des Natriums entsprechend Rechnung zu tragen.

Bestandteil der erfindungsgemäßen Stabilisator-Kombination sind ferner Glycerin und/oder Polyglycerin. Diese liegen in den erfindungsgemäßen Reinigerkonzentraten in einer bevorzugten Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, vor. Polyglycerine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise bekannt aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, Seite 374. Die Polyglycerine

haben relative Molekülmassen von 166 (6 C-Atome) bis 2238 (90 C-Atome) und 4 bis 32 Hydroxylgruppen. Diese werden durch alkalikatalysierte Polykondensation aus Glycerin unter Wasserabspaltung (Verknüpfung über Etherfunktionen) erhalten. Bei dieser Reaktion werden Oligomergemische erhalten, deren mittlerer Polymerisationsgrad sich beispielsweise über die OH-Zahl bestimmen läßt.

Neben den oben genannten Wirkstoffkomponenten können die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate auch noch weitere, in alkalischen Reinigungsmitteln üblicherweise verwendete Bestandteile enthalten. Als solche kommen insbesondere in Frage: zusätzliche alkalische Builderstoffe, Komplexbildner, Entschäumer und Korrosionsinhibitoren. Beispielhaft für im Sinne der Erfindung besonders geeignete Verbindungen seien genannt:

Zusätzliche alkalische Builderstoffe: Alkanolamine, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Alkalimetallgluconate, insbesondere Natrium- oder Kaliumgluconat, sowie weitere Alkalimetallhydroxide, d.h. insbesondere Natriumhydroxid. Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate enthalten diese zusätzlichen alkalischen Builderstoffe in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate.

Komplexbildner: Polycarbonsäuren, Phosphonsäuren, wie Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Amino-tris(methylenphosphonsäure) (ATMP), Aminopolycarbonsäuren, beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyoxycarbonsäuren, z.B. Citronensäure, und die wasserlöslichen Salze derartiger Säuren, vorzugsweise die Natriumsalze. Die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate können derartige Komplexbildner in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, enthalten.

Entschäumer: C_{12/18}-Fettalkohol(Kokosalkohol)-polyethylenglykolbutylether, Ethylendiamin + 30E0 + 60P0; jeweils in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate.

Korrosionsinhibitoren: (für Buntmetalle) Benzotriazol, Tolyltriazol; jeweils in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate.

Ein Zusatz derartiger Verbindungen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung keineswegs generell erforderlich; solche Additive können vielmehr je nach Anwendungsfall von Vorteil sein, wobei die jeweils erforderlichen Mengen auf den Bedarfsfall abzustimmen sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen pumpfähigen alkalischen Reinigerkonzentrate geht man in der Regel in der folgenden Weise vor: Die Builderstoffe werden zunächst als Feststoffe mit den im Reiniger verwen-

deten Netzmitteln, d.h. den nichtionischen und/oder anionischen Tensiden, und den Stabilisatoren, d.h. mit Polyacrylsäure und Glycerin/Polyglycerin, sowie den gegebenenfalls einzusetzenden weiteren Inhaltsstoffen vermischt. In einem zweiten Schritt wird dieses Gemisch in technischer 40 bis 50 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge dispergiert. Es ist natürlich auch möglich, die Builderstoffe, Tenside, Stabilisatoren sowie die gegebenenfalls einzusetzenden weiteren Inhaltsstoffe einzeln in beliebiger Reihenfolge in der vorgelegten wäßrigen Natronlauge zu dispergieren. Wichtig hierbei ist, daß dieses Dispergieren unter Einwirkung hoher Scher-, Schub- und Reibungskräfte erfolgt, beispielsweise durch den Einsatz sogenannter ROTOR-STATOR-Systeme. Als ROTOR-STATOR-Systeme werden handelsübliche Fabrikate, z.B. der Firma Janke & Kunkel GmbH & Co. (Ultra-Turrax®), der Firma Silverson, der Firma Fryma (Zahnkolloidmühle®), der Firma Cavitron (Cavitron®) oder der Firma Krupp (Supratron®) verwendet. Die ROTOR-STATOR-Systeme können hierbei sowohl als Kammer-, Loch- oder Kegelwerkzeuge ausgeführt sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate kann durchaus bei Raumtemperatur erfolgen. Bevorzugt ist es jedoch, daß dieses Dispergieren bei erhöhter Temperatur, d.h. bei Temperaturen bis 220 °C, erfolgt; insbesondere ist hier ein Temperaturbereich von 50 bis 60 °C bevorzugt. Selbstverständlich kann die Herstellung der Reinigerkonzentrate sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate bei der Reinigung von Metalloberflächen, insbesondere von Stahl, Buntmetallen, Kupfer, Aluminium und Zink vor Veredelungsprozessen wie Phosphatieren, Galvanisieren, Emaillieren und Lackieren sowie bei der Zwischenreinigung vor Verarbeitungsprozessen, insbesondere vor der Glühe.

Obwohl die erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate selbstverständlich auch in unverdünnter Form angewendet werden können, ist jedoch im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die Reinigerkonzentrate derart zu verwenden, daß man eine 1 bis 20 Gew.-% Reinigerkonzentrat enthaltende wäßrige Lösung für die oben genannten Reinigungsprozesse einsetzt. Dementsprechend enthalten bevorzugt verwendete Reinigungslösungen 10 bis 200 g/l der erfindungsgemäßen Reinigerkonzentrate. Zur Bereitung von verdünnten Anwendungslösungen, d.h. Reinigungslösungen, werden die Reinigerkonzentrate in der Regel unter Rühren direkt in das Reinigungsbad eindosiert.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen pumpfähigen, alkalischen Reinigerkonzentrate besteht zum einen darin, daß diese einen hohen Wirkstoffgehalt an Builderstoffen und gleichzeitig eine außerordentliche Lagerstabilität aufweisen und zum anderen darin, daß diese eine einfache Dosierung erlauben.

Somit können für alle Anwendungsfälle in der indu-

striellen technischen Reinigung geeignete Produkte angeboten werden, beispielsweise für das Spritz-, Bürst-, Tauch- und Ultraschallverfahren sowie für die elektrolytische Reinigung. Durch geeignete Kombinationen können vorgegebene Trübungspunkte eingestellt und so Hochtemperatur- oder Niedrigtemperatur-Reiniger zubereitet werden.

Beispiele

Die nachfolgend genannten Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden jeweils die nichtionischen Tenside zusammen mit der Polyacrylsäure-Lösung und dem Glycerin aufgeschmolzen und dieses Gemisch anschließend in einem Labor-mischer mit den Builderstoffen, d.h. insbesondere Natriummetasilicat und/oder Natriumpyrophosphat, vermischt. Hieran anschließend wurde diese Mischung in eine im Handel erhältliche 50 Gew.-%ige Natronlauge eingebracht, auf 60 °C erwärmt und anschließend mit einem Hochleistungsdispersiergerät dispergiert. Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind bei Raumtemperatur über mehrere Wochen absetzstabil und zeigen keine Änderung des Fließverhaltens, während bei nicht erfindungsgemäßen Dispersionen schon nach relativ kurzer Zeit eine Phasentrennung beobachtet werden konnte, die entsprechende Produkte für die technische Anwendung ungeeignet macht.

Beispiel 1

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift wurde ein pumpfähiges alkalisches Reinigerkonzentrat hergestellt aus 53 Gew.-% einer 50 %igen Natronlauge, 40,3 Gew.-% Natriummetasilicat K0 mit einer Teilchengrößenverteilung 20 % < 0,4 mm, 40 % < 0,2 mm, 20 % < 0,1 mm und 15 % < 0,05 mm (Natriummetasilicat K0 = Na_2SiO_3 , wasserfrei).

Das Reinigerkonzentrat enthielt weiterhin 1,7 Gew.-% Polyacrylsäure (Good-Rite K 752® (63 %)) mit einem Molekulargewicht von 2100 und einem Natriumgehalt von 0,8 % mit einem pH-Wert im Bereich von 2,2 bis 3. Als nichtionische Tensid-Basis diente eine Kombination aus gleichen Teilen eines C_{12-18} -Fettalkoholen mit 14 EO (OHZ 68 bis 74, AS 100 %) und eines modifizierten Fettalkoholpolyglycolethers auf der Basis von Kokosol mit 9,5 EO, Butylether verschlossen. Das Gemisch der beiden Tenside ist in dem Reinigungskonzentrat in einer Menge von 2 Gew.-% enthalten. Darüber hinaus enthält das Reinigungskonzentrat 3 Gew.-% Glycerin.

Selbst nach mehreren Wochen Lagerung bei Raumtemperatur trat keine Phasentrennung auf.

Beispiel 2

Unter Verwendung von 8,0 Gew.-% festem Natriumhydroxid, 74,7 Gew.-% 50 Gew.-%iger Natronlauge,

0,9 Gew.-% Diglycerin (OHZ 1300), 9,6 Gew.-% Natriumpyrophosphat (Tetranatriumdiphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), 3,2 Gew.-% Natriumgluconat, 1,1 Gew.-% der oben genannten Polyacrylsäure, 1,4 Gew.-% des oben genannten nichtionischen Tensidgemisches und 1,1 Gew.-% Glycerin wurde ein pumpfähiges alkalisches Reinigerkonzentrat hergestellt.

Auch nach 8 Wochen trat keine Phasentrennung auf.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 jedoch unter Verwendung von 0,6 Gew.-% Polyacrylsäure, 9,7 Gew.-% Natriumpyrophosphat und 75,1 Gew.-% 50 %iger Natronlauge anstelle der in Beispiel 2 entsprechend genannten Rezepturbestandteile konnte ebenfalls ein über 8 Wochen stabiles Reinigerkonzentrat erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 1

Unter Verwendung von 54,7 Gew.-% 50 %iger Natronlauge, 41,5 Gew.-% des oben genannten Natriummetasilicats, 1,8 Gew.-% der oben genannten Polyacrylsäure, 2,0 Gew.-% der obigen Tensidbasis, jedoch ohne Verwendung von Glycerin, wurde ein Reinigerkonzentrat hergestellt. Bereits nach 2 Tagen trat eine Phasentrennung auf.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung von 53,9 Gew.-% der 50 %igen Natronlauge, 41,0 Gew.-% des oben genannten Natriummetasilicats, 2 Gew.-% der obigen Tensidbasis und 3,1 Gew.-% Glycerin wurde ein Reinigerkonzentrat hergestellt, bei dem jedoch nach einem Tag bereits eine Phasentrennung auftrat.

Vergleichsbeispiel 3

Unter Verwendung von 8,2 Gew.-% Natriumhydroxid (fest), 76,2 Gew.-% 50 %iger Natronlauge, 9,8 Gew.-% des Natriumpyrophosphats, 3,3 Gew.-% Natriumgluconat, 1,1 Gew.-% Polyacrylsäure und 1,4 Gew.-% der oben genannten Tensidbasis wurde ein Reinigerkonzentrat hergestellt, bei dem jedoch nach 3 Tagen bereits eine Phasentrennung auftrat.

Vergleichsbeispiel 4

Unter Verwendung von 8,2 Gew.-% Natriumhydroxid (fest), 75,4 Gew.-% 50 %iger Natronlauge, 0,9 Gew.-% Diglycerin, 9,8 Gew.-% Natriumpyrophosphat, 3,2 Gew.-% Natriumgluconat, 1,4 Gew.-% Tensidbasis und 1,1 Gew.-% Glycerin wurde ein Reinigerkonzentrat hergestellt, bei dem jedoch nach einem Tag bereits eine Phasentrennung auftrat.

Patentansprüche

1. Lagerstabile, pumpfähige, alkalische Reinigerkonzentrate, bestehend aus wäßrigen Dispersionen auf Basis von Alkalimetallhydroxiden, die Alkalimetallsilicate und/oder Alkalimetallphosphate als alkalische Builderstoffe sowie nichtionische und/oder anionische Tenside und gegebenenfalls weitere Builderstoffe und/oder Komplexbildner und/oder weitere an sich bekannte Wirk- oder Hilfsstoffe dispergiert enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisatoren eine Kombination aus
 - a) Polyacrylsäure und/oder Alkalimetallpolyacrylaten und
 - b) Glycerin und/oder Polyglycerin
 aufweisen.
2. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalimetall Natrium und/oder Kalium, insbesondere Natrium, enthalten.
3. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalimetallhydroxid eine 40 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid enthalten.
4. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalimetallsilicate Natriumsilicate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ im Bereich von 1:1 bis 3,5:1, vorzugsweise 1:1, enthalten.
5. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Natriumsilicate in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Natriumhydroxid-Lösung, enthalten, wobei das resultierende Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, bezogen auf Natriumsilicat und Natriumhydroxid, vorzugsweise im Bereich von 0,1:1 bis 0,5:1 liegt.
6. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalimetallphosphate Natriumtriphosphat und/oder Natriumpyrophosphat, vorzugsweise Natriumpyrophosphat, enthalten.
7. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Natriumphosphate in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wäßrige Natriumhydroxid-Lösung, enthalten.
8. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von jeweils 1 bis 14 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, Oxoalkohole mit 9 bis 15 C-Atomen, Fettamine mit 12 bis 18 C-Atomen und Nonylphenol oder deren Gemischen.
9. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Tenside ausgewählt sind aus: geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen und deren Alkalimetallsalzen, Alkylbenzolsulfonaten mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, Alkansulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkanrest, α -Olefin-sulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen im Olefinrest, α -Sulfofettsäureestern von C_{12} bis C_{18} -Fettsäuremethylestern, Fettalkoholsulfaten mit 8 bis 18 C-Atomen im Fettalkoholrest und Fettalkoholethersulfaten mit 12 bis 16 C-Atomen im Fettalkoholrest und 2 bis 4 Mol Ethylenoxid oder deren Gemischen.
10. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische und/oder anionische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, enthalten.
11. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyacrylsäure und/oder Alkalimetallpolyacrylate, vorzugsweise Polyacrylsäure, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den in der Dispersion dispergierten Feststoff, enthalten.
12. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Polyacrylsäuren im Bereich von 500 bis 12000 liegt.
13. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie Glycerin und/oder Polyglycerin in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, enthalten.
14. Reinigerkonzentrate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyglycerine relative Molekulargewichte im Bereich von 166 bis 2238 und 4 bis 32 Hydroxylgruppen aufweisen.
15. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche alkalische Builderstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus Alkanolaminen, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallgluconaten und weiteren Alkalimetallhydroxiden, in einer Menge von 1

bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, enthalten.

16. Reinigerkonzentrate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie Komplexbildner, vorzugsweise ausgewählt aus Polycarbonsäuren, Polyoxycarbonsäuren, Aminopolycarbonsäuren, Phosphonsäuren und den wasserlöslichen Salzen derartiger Säuren, in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Reinigerkonzentrate, enthalten. 5 10
17. Verfahren zur Herstellung von Reinigerkonzentraten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkalischen Builderstoffe, die nichtionischen und/oder anionischen Tenside, die Stabilisatoren sowie die gegebenenfalls einzusetzenden weiteren Inhaltsstoffe entweder einzeln in beliebiger Reihenfolge oder zusammen als Gemisch in der wäßrigen Lösung der Alkalimetallhydroxide, vorzugsweise unter Einwirkung hoher Scher-, Schub- und Reibungskräfte, dispergiert. 15 20 25
18. Verwendung von Reinigerkonzentraten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Reinigung von Metalloberflächen, insbesondere von Stahl, Buntmetallen, Kupfer, Aluminium und Zink, vor Prozessen zur Veredelung derselben, vorzugsweise vor dem Phosphatieren, Galvanisieren, Emaillieren und Lackieren, sowie bei der Zwischenreinigung derselben vor Verarbeitungsprozessen, insbesondere vor der Glühe. 30 35
19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigerkonzentrate in Form einer 1 bis 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung einsetzt. 40

Claims

1. Storable, pumpable alkaline cleaning concentrates consisting of aqueous dispersions based on alkali metal hydroxides which contain alkali metal silicates and/or alkali metal phosphates as alkaline builders and nonionic and/or anionic surfactants and, optionally, other builders and/or complexing agents and/or other active substances or auxiliaries known per se in dispersed form, characterized in that they contain a combination of 45 50

- a) polyacrylic acid and/or alkali metal polyacrylates and 55
- b) glycerol and/or polyglycerol

as stabilizers.

2. Cleaning concentrates as claimed in claim 1, characterized in that they contain sodium and/or potassium, more particularly sodium, as the alkali metal.
3. Cleaning concentrates as claimed in claim 1 or 2, characterized in that they contain a 40 to 50% by weight aqueous solution of sodium hydroxide as the alkali metal hydroxide.
4. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that they contain sodium silicates with a molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio of 1:1 to 3.5:1 and preferably 1:1 as the alkali metal silicates.
5. Cleaning concentrates as claimed in claim 4, characterized in that they contain sodium silicates in a quantity of 5 to 80% by weight, based on the aqueous sodium hydroxide solution, the resulting molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio, based on sodium silicate and sodium hydroxide, preferably being in the range from 0.1:1 to 0.5:1.
6. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that they contain sodium triphosphate and/or sodium pyrophosphate, preferably sodium pyrophosphate, as the alkali metal phosphates.
7. Cleaning concentrates as claimed in claim 6, characterized in that they contain the sodium phosphates in a quantity of 5 to 50% by weight and preferably in a quantity of 10 to 50% by weight, based on the aqueous sodium hydroxide solution.
8. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that the nonionic surfactants are selected from the group of adducts of 1 to 14 moles of ethylene oxide or propylene oxide with C_{12-18} fatty alcohols, C_{9-15} oxoalcohols, C_{12-18} fatty amines and nonylphenol or mixtures thereof.
9. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that the anionic surfactants are selected from linear or branched, saturated or unsaturated carboxylic acids containing 10 to 18 carbon atoms and alkali metal salts thereof, alkyl benzenesulfonates containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl component, alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms in the alkane component, α -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms in the olefin component, α -sulfofatty acid esters of C_{12-18} fatty acid methyl esters, fatty alcohol sulfates containing 8 to 18 carbon atoms in the fatty alcohol component and fatty alcohol

ether sulfates containing 12 to 16 carbon atoms in the fatty alcohol component and 2 to 4 moles of ethylene oxide or mixtures thereof.

10. Cleaning concentrates as claimed in claim 8 or 9, characterized in that they contain nonionic and/or anionic surfactants in a quantity of 0.1 to 10% by weight and preferably in a quantity of 1 to 3% by weight, based on the overall composition of the cleaning concentrates. 5
11. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 10, characterized in that they contain polyacrylic acid and/or alkali metal polyacrylates, preferably polyacrylic acid, in a quantity of 0.5 to 10% by weight and preferably in a quantity of 2 to 6% by weight, based on the solids dispersed in the dispersion. 10
12. Cleaning concentrates as claimed in claim 11, characterized in that the molecular weight of the polyacrylic acids is in the range from 500 to 12,000. 15
13. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 10, characterized in that they contain glycerol and/or polyglycerol in a quantity of 0.5 to 10% by weight and preferably in a quantity of 1 to 3% by weight, based on the overall composition of the cleaning concentrates. 20
14. Cleaning concentrates as claimed in claim 13, characterized in that the polyglycerols have relative molecular weights in the range from 166 to 2238 and contain 4 to 32 hydroxyl groups. 25
15. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 14, characterized in that they contain additional alkaline builders preferably selected from alkanolamines, alkali metal carbonates, alkali metal gluconates and other alkali metal hydroxides in a quantity of 1 to 15% by weight and preferably in a quantity of 3 to 10% by weight, based on the overall composition of the cleaning concentrates. 30
16. Cleaning concentrates as claimed in one or more of claims 1 to 14, characterized in that they contain complexing agents preferably selected from polycarboxylic acids, polyhydroxycarboxylic acids, aminopolycarboxylic acids, phosphonic acids and the water-soluble salts of such acids in a quantity of 0.5 to 5% by weight and preferably in a quantity of 2 to 4% by weight, based on the overall composition of the cleaning concentrates. 35
17. A process for the production of the cleaning concentrates claimed in one or more of claims 1 to 16, characterized in that the alkaline builders, the nonionic and/or anionic surfactants, the stabilizers and 40

the other ingredients optionally used are dispersed individually in any order or together in the form of a mixture in the aqueous solution of the alkali metal hydroxides, preferably under the effect of intense shear, thrust and friction forces.

18. The use of the cleaning concentrates claimed in one or more of claims 1 to 16 for cleaning metal surfaces, particularly of steel, nonferrous metals, copper, aluminium and zinc, before finishing processes, preferably before phosphating, electroplating, enameling and painting, and in the intermediate cleaning thereof before processing, particularly before annealing. 45
19. The use claimed in claim 18, characterized in that the cleaning concentrates are used in the form of a 1 to 20% by weight aqueous solution. 50

Revendications

1. Concentrés de produit de nettoyage alcalins aptes au pompage, stables au stockage, qui consistent en des dispersions aqueuses à base d'hydroxydes de métal alcalin et qui renferment en dispersion des silicates de métal alcalin, et/ou des phosphates de métal alcalin en tant que adjuvants alcalines ainsi que des agents tensioactifs non ioniques et/ou anioniques et le cas échéant d'autres adjuvants et/ou des agents complexants et/ou d'autres principes actifs ou adjuvants connus en soi, caractérisés en ce qu'ils possèdent comme agents stabilisants une combinaison de, 55
 - a) acide polyacrylique et/ou de polyacrylate de métal alcalin, et
 - b) du glycérol et/ou du polyglycérol.
2. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils renferment comme métal alcalin du sodium et/ou du potassium, en particulier du sodium.
3. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils renferment comme hydroxyde de métal alcalin une solution aqueuse de 40 à 50 % en poids d'hydroxyde de sodium.
4. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils renferment comme silicates de métal alcalin des silicates de sodium ayant un rapport molaire $\text{SiO}_2/$

Na_2O dans la zone de 1:1 à 3,5:1, de préférence de 1:1.

5. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils renferment des silicates de sodium en quantités allant de 5 à 80 % en poids rapporté solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, à cause de quoi le rapport molaire résultant $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ rapporté au silicate de sodium et à l'hydroxyde de sodium, se situe de préférence dans la zone de 0, 1:1 à 0,5:1.

6. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils renferment en tant que phosphates de métal alcalin du triphosphate de sodium et/ou du pyrophosphate de sodium, de préférence du pyrophosphate de sodium.

7. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils renferment les phosphates de sodium en une quantité allant de 5 à 50 % en poids de préférence de 10 à 50 % en poids à chaque fois rapporté à la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

8. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que les agents tensioactifs non ioniques sont choisis dans le groupe des produits d'addition de respectivement 1 à 14 mol d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur des alcools gras ayant de 12 à 18 atomes de carbone, des oxo alcools ayant de 9 à 15 atomes de carbone, des amines grasses ayant de 12 à 18 atomes de carbone et du nonylphénol ou leurs mélanges.

9. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que les agents tensioactifs anioniques sont choisis parmi les acides carboxyliques saturés ou non saturés, en chaîne droite ou ramifiés, ayant de 10 à 18 atomes de carbone et leurs sels alcalins, les alkylbenzènesulfonates ayant 8 à 18 atomes de carbone dans le radical alkyle, des alkane sulfonates ayant de 12 à 18 atomes de carbone dans le radical alkane, des α -oléfine sulfonates ayant de 12 à 18 atomes de carbone dans le radical oléfinique, des esters d'acide gras α -sulfonés à partir d'esters méthylique d'acide gras en C_{12} à C_{18} , des sulfates d'alcools gras avec de 8 à 18 atomes de carbone dans le radical d'alcool gras et des sulfates d'éther d'alcool gras ayant de 12 à 16 atomes de carbone dans le

radical d'alcools gras et de 2 à 4 mol d'oxyde d'éthylène ou leurs mélanges.

10. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisés en ce qu'ils renferment des agents tensioactifs non ioniques et/ou anioniques en une quantité allant de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 1 à 3 % en poids à chaque fois rapporté à la composition totale du concentré de produit de nettoyage.

11. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'ils renferment de l'acide polyacrylique et/ou des polyacrylates de métal alcalin, de préférence de l'acide polyacrylique en une quantité allant de 0,5 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 6 % en poids, à chaque fois rapporté à la matière solide dispersé dans la dispersion.

12. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 11, caractérisés en ce que le poids moléculaire des acides polyacryliques se situe dans le domaine de 500 à 12 000.

13. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'ils renferment du glycérol et/ou du polyglycérol en une quantité allant de 0,5 à 10 % en poids, de préférence de 1 à 3 % en poids, à chaque fois rapporté à la composition totale des concentrés de produit de nettoyage.

14. Concentrés de produit de nettoyage selon la revendication 13, caractérisés en ce que les polyglycérols possèdent des poids moléculaires relatifs dans la zone de 166 à 2 238 et possèdent de 4 à 32 groupes hydroxyle.

15. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 14, caractérisés en ce qu'ils renferment des adjuvants alcalines supplémentaires, de préférence choisies parmi les alcanolamines, les carbonates de métal alcalins, les gluconates de métal alcalin et d'autres hydroxydes de métal alcalin, en quantité allant de 1 à 15 % en poids, de préférence de 3 à 10 % en poids à chaque fois rapporté à la composition totale des concentrés de produit de nettoyage.

16. Concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 14,

caractérisés en ce qu'

ils renferment des agents complexants de préférence choisis parmi les acides polycarboxyliques, les acides polyoxycarboxyliques, les acides aminopolycarboxyliques, les acides phosphoniques et les sels solubles dans l'eau de ces acides, en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids, de préférence de 2 à 4 % en poids à chaque fois rapporté à la composition totale des concentrés de produit de nettoyage.

5

10

17. Procédé de production de concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 16,

caractérisé en ce qu'

15

on met en dispersion les substances de structuration alcalines, les agents tensioactifs non ioniques et/ou anioniques, les agents stabilisants, ainsi que d'autres ingrédients à mettre en oeuvre éventuellement soit isolément dans n'importe quelle séquence soit conjointement en tant que mélange dans la solution aqueuse des hydroxydes de métal alcalin, de préférence sous l'action de forces élevées de cisaillement, de poussée et de frottement.

20

25

18. Utilisation des concentrés de produit de nettoyage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 16, pour le nettoyage de surfaces métalliques en particulier de l'acier, des métaux colorés non ferreux, du cuivre, de l'aluminium et du zinc, avant les processus de modification de ceux-ci, de préférence avant la phosphatation, la galvanisation, l'émaillage, et le laquage ainsi que dans la purification intermédiaire de ceux-ci avant les processus de façonnage en particulier avant la calcination portée au rouge.

30

35

19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que

l'on met en oeuvre les concentrés de produit de nettoyage sous forme d'une solution aqueuse de 1 à 20 % en poids.

40

45

50

55